JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER,
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 135

MIT 21 FIGUREN IM TEXT

1 9 3 2

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung
Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt zu Band 135

(Neue Folge)

Heft 1—2

(September 1932)

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag.

Hans Waldmann: Über Di-benzanthrachinone . . . 1

Mitteilung aus dem Institut für Organisch-Chemische Technologie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag.

Karl Lauer: Spezifische Oxydationsmittel bei der Herstellung der Amino-anthrachinone. Mit 12 Figuren 7

Mitteilung aus dem Institut für Botanik, Warenkunde, techn. Mikroskopie und Mykologie der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.

Hans Freytag und Walter Neudert: Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin. (I. Mitteilung.) Ein neuer Nachweis einiger primärer aromatischer Amine und des Pyridins. Mit 5 Figuren . . . 15

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

W. Dilthey, C. Blankenburg, W. Brandt und W. Huthwelker: Farbe und Formel der Diazoniumsalze. (Heteropolare, XVIII) 36

Heft 3—5

(Oktober 1932)

Hans Lederer: Über die Friessche Umlagerung von α-Naphtholestern 49

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Stockholm.

Bror Holmberg: Aufspaltungen von Mercaptal- und Mercaptolessigsäuren 57

Seite

Mitteilung aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.

Günther Schiemann und Wolfgang Winkelmüller: Über ein erstes Fluortyrosin und Fluorthyronin sowie kernfluorierte β-Phenyl-äthylamine. 3. Mitteilung über fluorierte Aminosäuren und ihre Abkömmlinge . . 101

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.

R. Stollé und H. Storch: Über die Umsetzung von Dichlor-1,4-phtalazin mit Natriumazid 128

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Cluj.

Eugen Macovski und Eugen Ramontianu: Synthesen in der Homoneurinreihe 137

Mitteilung aus der Chemisch-Technischen Reichsanstalt Berlin.

L. Metz: Gefahrlose Darstellung von Dichloracetylen als Vorlesungsversuch 142

R. Graf: Berichtigung 144

Heft 6

(November 1932)

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

A. Burawoy: Zur Lichtabsorption konjugierter Systeme (Lichtabsorption und Konstitution, VI) 145

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der II. Universität Moskau.

S. Nametkin und Lydia Brüssoff: Über einige Derivate des 4-Methylcamphers im Zusammenhang mit seiner Struktur 155

Mitteilungen aus dem Institut für Organisch-Chemische Technologie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag (Vorstand: Prof. Dr. K. Brass).

Karl Lauer: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. I. Mitteilung: Die Sulfurierung des Anthrachinons. Mit 3 Figuren 164

Karl Lauer: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. II. Mitteilung: Der Austausch der Sulfogruppe im Anthrachinon gegen Wasserstoff oder Chlor . . . 182

Heft 7—10

(Dezember 1932)

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Helsinki.

Gust. Komppa und Y. Talvitie: Studien in der Normaldecylreihe 193

Mitteilung aus dem Institut für Organisch-Chemische Technologie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag (Vorstand: Prof. Dr. K. Brass).

Karl Lauer: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. III. Mitteilung: Der Ersatz der Sulfogruppen im Anthrachinon gegen die Aminogruppe 204

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

Arnold Weißberger und Emmerich Strasser: Zur Reinigung aromatischer Amine 209

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.

Harry Willstaedt und Fritz Reuter: Dibrom-pikrinsäure 211

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes in Prag.

Hanns John und Georg Behmel: Chinolinderivate, XL. Synthese der 2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure 215

Mitteilung aus dem Laboratorium für Angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Gustav Heller: Über Isatyd und Isatol 222

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

K. H. Slotta und R. Behnisch: Umsetzung von primären und sekundären Amino-alkoholen und Aminophenolen mit Aryl-sulfonsäure-chloriden 225

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Cluj.

Eugen Macovski und Alexandru Silberg: Synthesen in der Homoneurinreihe ,II. Homoneurine der Chinaalkaloide 237

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.

Ernst Bergmann, Hellmut Hoffmann und Hermann Meyer: Synthetische Versuche in der Reihe des Tetraphenylallens 245

Ernst Bergmann und Walter Rosenthal: Über die Alkylierung von Azomethinverbindungen 267

Seite

R. Ahlberg-Örebro: Über die α-Brom-n-buttersäure. I. Mitteilung: Ihre Darstellung, Reinheit und Hydrolysiergeschwindigkeit. Mit 1 Figur 282

Heft 11—12

(Dezember 1932)

Mitteilungen aus dem Laboratorium für quantitative Analyse des Odessaer Chemisch-Technologischen Instituts.

T. G. Kowalew und W. W. Illarionow: Dielektrische Eigenschaften der ätherischen Öle im Zusammenhang mit deren Konstitution und ihren Bestandteilen . . 305

T. G. Kowalew und W. W. Illarionow: Beiträge zur Kenntnis der dielektrischen Eigenschaften fetter Öle 327

R. Ahlberg-Örebro: Über die α-Brom-n-buttersäure. II. Mitteilung: Die Zerlegung der racem-Säure 335

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.

R. Stollé: Über Abkömmlinge von N-substituierten Oxindolen und Isatinen. (Nach Versuchen von H. Hecht und W. Becker.) 345

Mitteilung aus dem Institut für Organisch-Chemische Technologie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag (Vorstand: Prof. Dr. K. Brass).

Karl Lauer: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. IV. Mitteilung: Die angebliche Polysulfurierung des Anthrachinons 361

NEUE FOLGE · BAND 135 · HEFT 1–2

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abbonnementspreis beträgt pro Band (12 Hefte) im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.70

Ausgegeben am 27. September 1932

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der deutschen Universität in Prag

Hans Waldmann: Über Di-benzanthrachinone 1

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag

Karl Lauer: Spezifische Oxydationsmittel bei der Herstellung der Amino-anthrachinone. Mit 12 Figuren 7

Mitteilung aus dem Institut für Botanik, Warenkunde, techn. Mikroskopie und Mykologie der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn

Hans Freytag und Walter Neudert: Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin. (I. Mitteilung). Ein neuer Nachweis einiger primärer aromatischer Amine und des Pyridins. Mit 5 Figuren . 15

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

W. Dilthey, C. Blankenburg, W. Brandt und W. Huthwelker: Farbe und Formel der Diazoniumsalze. (Heteropolare, XVIII) . 36

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 135, Heft 1—2 September 1932

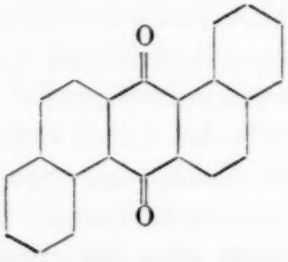
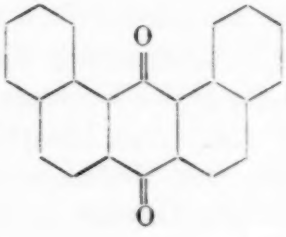
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der deutschen Universität in Prag

Über Di-benzanthrachinone[1])

Von **Hans Waldmann**

(Eingegangen am 13. Juni 1932)

In Fortsetzung der Arbeiten über die Kondensationen des 1,2- und 2,3-Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrids[2]) mit Kohlenwasserstoffen und Derivaten wurde nun das 1,2-Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid mit Naphthalin nach Friedel und Crafts kondensiert. Die entstandenen Ketonsäuren gaben beim Ringschluß mit wasserentziehenden Mitteln ein Chinongemisch, aus dem durch wiederholtes Umkrystallisieren die beiden Chinone I und II, das 1,2,5,6- und das 1,2,7,8-Dibenzanthrachinon isoliert werden konnten.

I  II 

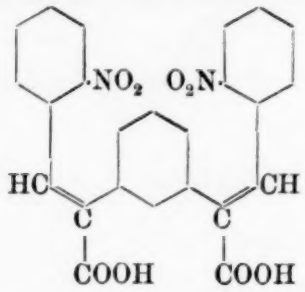
Das Chinon der Formel I wurde zuerst von Weitzenböck und Klingler[3]) beschrieben und konnte als solches einwandfrei identifiziert werden. Das Chinon II zeigte den konstanten Schmp. 223—224°. Zu seiner näheren Identifizierung wurde m-Phenylen-di-essigsäure mit 2 Mol. o-Nitrobenzaldehyd kondensiert und auf diese Weise nach der Pschorr-

[1]) Auszug aus den Dissertationen Bela Spiegel und Karl Kunz, Prag.

[2]) Dies. Journ. [2] **127**, 195 (1930); **131**, 71 (1931); Ber. **64**, 1713 (1931).

[3]) Monatsh. Chem. **39**, 315 (1919).

schen Phenanthrensynthese an den Benzolkern der m-Phenylen-di-essigsäure nach 2 Seiten je 2 weitere Benzolkerne gefügt. (Vgl. Weitzenböck und Klingler a. a. O.)

III  IV

Ohne Schwierigkeit konnte aus den Kondensationsprodukten wegen ihrer Schwerlöslichkeit in heißem Eisessig die 1,2,5,8-Dibenz-anthrazen-dicarbonsäure isoliert werden, die beim Sublimieren $2CO_2$ abspaltete und den Kohlenwasserstoff IV geben mußte. Dieser lieferte bei der Oxydation ein Chinon von konstantem, scharfem Schmp. = 226°. Mischschmp. mit Chinon II = 225—226°. Auch in allen übrigen Eigenschaften zeigten die beiden Chinone volle Übereinstimmung.

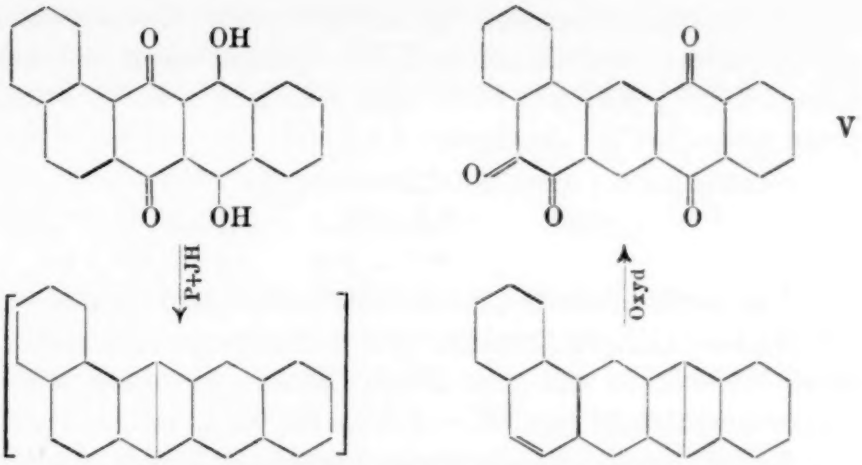
Auch für das schon in einer früheren Mitteilung erwähnte 1,2,6,7-Dibenzanthrachinon wurde eine eindeutige Synthese versucht, ausgehend von 5,8-Dioxy-1,2,6,7-dibenzanthrachinon[1]), das aus 1,2-Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid und 1,4-Dioxy-naphthalin in der Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze erhalten worden war. Das Dioxychinon mußte bei der Reduktion mit Phosphor und Jodwasserstoff einen Kohlenwasserstoff geben, der bei der Oxydation 1,2,6,7-Dibenzanthrachinon hätte erwarten lassen. An seiner Stelle wurde aber bei einem Überschuß an Oxydationsmittel 2,3-Phthaloyl-phenanthren-chinon[2]) erhalten (Formel V).

Beschreibung der Versuche

Kondensation von 1,2-Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid mit Naphthalin

132 g Anhydrid wurden mit 138 g Naphthalin zusammengeschmolzen. Die Schmelze wurde gepulvert und mit 232 g

[1]) Dies. Journ. [2] **131**, 71 (1931).
[2]) E. Clar, Ber. **62**, 1574 (1929).



V

Aluminiumchlorid und 300 g Schwefelkohlenstoff 48 Stunden auf dem Wasserbade gerührt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser zersetzt, durch heißes Wasser der Schwefelkohlenstoff vollständig entfernt, Salzsäure zugesetzt und filtriert. Dann wurde mit verdünnter Sodalösung im Dampfstrom ausgekocht und aus dem Filtrat das Ketonsäuregemisch mit Salzsäure ausgefällt (80 g). Zur Reinigung wurde einmal aus Toluol umgelöst.

Ringschluß der Ketonsäuren zu den Chinonen

10 g Ketonsäure wurden mit 200 g Nitrobenzol auf 150° erhitzt. Dann wurden 20 g Phosphorpentoxyd eingetragen und die Temperatur 2 Stunden unter Rühren auf 150—160° gehalten. Das Nitrobenzol wurde mit Wasserdampf vertrieben und die nicht ringgeschlossene Säure durch Auskochen mit Sodalösung entfernt. Ausbeute: etwa 80%.

Trennung des Chinongemisches

Das Rohprodukt (20 g) wurde mit alkalischem Natriumhyposulfit in der Wärme digeriert, wobei die Hauptmenge mit roter Farbe in Lösung ging. Beim Aufoxydieren mit Luftsauerstoff schieden sich gelbliche Flocken aus, die filtriert und sodann im Vakuum bei 250° sublimiert wurden. Die Reindarstellung der Chinone erforderte langwieriges Umkrystallisieren und war verlustreich. Wiederholt wurde aus Xylol, Eisessig und Benzol abwechselnd umgelöst. Schließlich wurden 2 Chinone mit konstantem Schmelzpunkt isoliert. Das

1,2,5,6-dibenzanthrachinon krystallisiert aus Eisessig in rotgelben Nadeln, leichtlöslich in Xylol, weniger leicht in Eisessig. Schmp. 245° (Weitzenböck und Klinger a. a. O., Schmelzpunkt 248—249°). Ausbeute: 0,9 g.

0,0329 g Subst.: 0,1033 g CO_2, 0,0109 g H_2O.

$C_{22}H_{12}O_2$	Ber. C 85,7	H 3,9
	Gef. „ 85,6	„ 3,7

Das zweite isolierte Chinon schmolz konstant bei 224—225° leichtlöslich in Xylol, weniger gut in Eisessig. Glänzende, rotgelbe Nadeln, die mit roter Farbe küpen. Identisch mit dem Oxydationsprodukt von IV. Ausbeute: 0,7 g.

0,02689 g Subst.: 0,08448 g CO_2, 0,00949 g H_2O.

$C_{22}H_{12}O_2$	Ber. C 85,7	H 3,9
	Gef. „ 85,8	„ 4,0

Kondensation von m-Phenylen-diessigsäure mit o-Nitro-benzaldehyd

Kaliumsalz der m-Phenylen-diessigsäure

220 g m-Xylylendicyanid wurden in eine Lösung von 400 g KOH in 280 ccm Wasser und 1330 ccm Alkohol eingetragen und im Autoklaven während 10 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vom auskrystallisierten Kaliumsalz der m-Phenylendiessigsäure, das bereits vollkommen rein ist, scharf abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute: 330 g.

Di-o-nitro-benzal-m-phenylen-diessigsäure

91,4 g Kaliumsalz wurden mit 120 g o-Nitrobenzaldehyd in 914 g Essigsäureanhydrid 9 Stunden auf 180° erhitzt. Dann wurde mit Wasser zersetzt. Der Rückstand bildete in heißem Wasser ein zähes Harz, das beim Erkalten fest wird. Sehr gut löslich in heißem Eisessig und Alkohol; aus letzterem feine, glänzende Nädelchen vom Schmp. = 240°.

0,0266 g Subst.: 1,45 ccm N (24°, 741 mm).

$C_{24}H_{16}O_8N_2$	Ber. N 6,1	Gef. N 6,1

Di-o-amino-benzal-m-phenylen-diessigsäure

56 g Dinitroprodukt wurden in Ammoniak gelöst und mit 1020 g Ferrosulfat in 18 Liter Wasser und 15 Liter verdünntem

Ammoniak in üblicher Weise reduziert. Das Diaminoprodukt bildete ein intensiv gelbes Pulver, das sich auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol zwischen 140° und 150° zersetzte. Ausbeute: 39 g.

0,0358 g Subst.: 2,29 ccm N (20°, 734 mm).

$C_{24}H_{20}O_4N_2$ Ber. N 7,0 Gef. N 7,2

Diazotieren und Verkochen des Aminokörpers

25 g Diamin wurden in 4,9 g NaOH und 370 ccm Wasser gelöst. Sodann wurden 9,8 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser zugegeben und mit 320 g Schwefelsäure (spez. Gew. = 1,19) diazotiert. Die Diazolösung wurde auf 6 Liter aufgefüllt und unter Zugabe von 100 g Kupferpulver kräftig gerührt. Nach 3 Stunden wurde langsam bis zum Aufkochen erhitzt, abfiltriert und der Rückstand mit verdünnter NaOH ausgezogen, mit Salzsäure gefällt und viermal mit wenig siedendem Eisessig ausgekocht.

1,2,7,8-Dibenzanthrazen

Die rohe Dibenzanthrazendicarbonsäure wurde im Vakuum bei 360° sublimiert. Das Sublimat rückfließend in Eisessig gelöst und zwecks feiner Verteilung mit Wasser gefällt. Der Rückstand wurde sodann mit heißem Ammoniak digeriert, abfiltriert und aus Eisessig zweimal umkrystallisiert. Schwach braunstichige Nadeln zu Krystallgruppen gehäuft, die nach einer Seite in eine Spitze verlaufen und gerade auslöschen. Länge 120—180 μ, Breite 25 μ. Vermutlich trigonales System. Schmp. 195—196°.

0,0401 g Subst.: 0,1394 g CO_2, 0,0179 g H_2O.

$C_{22}H_{14}$ Ber. C 94,9 H 5,1 Gef. C 94,8 H 5,0

1,2,7,8-Dibenzanthrachinon

Die Lösung des Kohlenwasserstoffes in siedendem Eisessig wurde mit Kaliumbichromat in geringem Überschuß versetzt und das Oxydationsprodukt aus Eisessig umkrystallisiert. Rotgelbe Nadeln vom Schmp. 227°. Mischschmelzpunkt mit Chinon II unverändert.

0,0331 g Subst.: 0,1040 g CO_2, 0,0111 g H_2O.

$C_{22}H_{12}O_2$ Ber. C 85,7 H 3,9 Gef. C 85,7 H 3,8

Reduktion des 5,8-Dioxy-1,2,6,7-dibenz-anthrachinons zum Dihydro-pentazen und Oxydation des Kohlenwasserstoffes zum 2,3-Phthaloyl-phenanthren-chinon

4 g Dioxy-dibenz-anthrachinon[1]) vom Schmp. 246° wurden mit rotem Phosphor innig verrieben, mit 32 ccm Jodwasserstoffsäure durchgerührt und in Bombenröhren 4 Stunden auf 160° erhitzt. Die gewaschene und bei 100° getrocknete Substanz wurde mit 100 ccm Benzol ausgekocht und nach dem Abdunsten des Benzols destilliert. Der Kohlenwasserstoff wurde nicht weiter gereinigt und das Destillat direkt für die Oxydation verwendet. 2 g Kohlenwasserstoff wurden in 150 ccm Eisessig in der Hitze gelöst und auf dem Wasserbade allmählich eine Lösung von 4,5 g Chromsäure in Eisessig eingetropft. Schon in der Hitze schieden sich orangegelbe Nadeln aus. Aus Nitrobenzol feinste Nädelchen vom Schmp. 318°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist orangerot, mit alkalischer Hyposulfitlösung gibt das 2,3-Phthaloyl-phenanthrenchinon eine grünstichig braune Küpe.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **131**, 79 (1931).

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag

Spezifische Oxydationsmittel bei der Herstellung der Amino-anthrachinone

Von **Karl Lauer**

Mit 12 Figuren

(Eingegangen am 21. Juli 1932)

Gelegentlich einer größeren Arbeit über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit, über die später berichtet wird, wurden die reaktionskinetischen Daten der Austauschreaktion Sulfogruppe–Aminogruppe im Anthrachinon bestimmt. Da es sich bei diesen vergleichenden Messungen darum handelte, die Reaktion nur in einer Richtung verlaufen zu lassen und vollständig gleichmäßige Bedingungen zu erhalten, mußten auch die Zusätze bei der Reaktion gleich gewählt werden.

Die genannte Austauschreaktion verläuft nach der allgemeinen Gleichung:

$$C_{14}H_7O_2.SO_3H + NH_3 = C_{14}H_7O_2.NH_2 + H_2SO_3.$$

Die bei der Umsetzung entstehende schwefelige Säure gibt Veranlassung zur Bildung von Amino-oxy-anthrachinonen und wasserlöslichen Nebenprodukten, so daß die Ausbeute nicht über ungefähr 60% der Theorie steigt.

Um diese schädliche Wirkung des Sulfits aufzuheben, sind in einer Reihe von Patenten Oxydationsmittel wie Braunstein, Arsensäure, Bichromat und Ammonchlorid, Kupferoxyd und aromatische Nitroverbindungen empfohlen, die das Sulfit zu unschädlichem Sulfat oxydieren.[1])

---

[1]) D.R.P. 256515, Frdl. 11, 551 (BASF); D.R.P. 391073, Frdl. 14, 847 (CIBA).

Einen zweiten Weg zeigen Patente, nach denen Salze von Basen zugesetzt werden, die sich mit Sulfit zu unlöslichen oder schwerlöslichen Sulfiten umsetzen.[1]) Als solche kommen hauptsächlich Chlorbarium und Chlorcalcium in Betracht.

Bei der Durchführung von Vorversuchen zeigte es sich nun, daß die Auswahl des Oxydationsmittels für den Gang der Reaktion von entscheidender Bedeutung ist, da jede Sulfosäure nur mit einem ganz bestimmten Oxydationsmittel die besten Ergebnisse zeigt. Die nachfolgenden Zusammenstellungen und Figuren belegen dies eindeutig.

Ganz allgemein läßt sich sagen:

1. Bei Verwendung von Oxydationsmitteln ist für jede Sulfosäure ein bestimmtes Oxydationsmittel besonders günstig wirksam.

2. Für vergleichende Versuche, die Einblick in die reaktionskinetischen Verhältnisse der Austauschreaktion Sulfogruppe–Aminogruppe im Anthrachinonmolekül gewähren sollen, ist deshalb die Verwendung der oxydierenden Zusätze abzulehnen. In diesem Falle muß man die ausfällenden Zusätze verwenden.

3. Die Ursache der spezifischen Wirkung der Oxydationsmittel ist in der verschiedenen Wirksamkeit derselben bei den verschiedenen günstigsten Reaktionstemperaturen zu suchen, und in der darin begründeten verschiedenen Dauer der Umsetzung, in Umständen also, die letzten Endes vom Charakter und den Eigenschaften der Sulfosäuren abhängen.

Außer den Aminoanthrachinonen werden auf dieselbe Weise auch Alkylaminoanthrachinone hergestellt.[2]) Auch bei dieser Reaktion ist die Anwesenheit von Oxydationsmitteln günstig. Hierzu ist allerdings zu bemerken, daß bei diesen Reaktionen Druck und Temperatur wesentlich niedriger sind als bei der Herstellung der unsubstituierten Amine, daß daher auch die schädliche Wirkung des Sulfits eine geringere ist. Immerhin ist bei Verwendung der Oxydationsmittel eine merkliche Besserung der Ausbeute und Qualität zu bemerken.

Als Ergebnis der in den Figuren zusammengestellten Versuche kann festgestellt werden, daß bei der Herstellung

---

[1]) D.R.P. 267212, Frdl. 11, 552 (Höchst); D.R.P. 273810, Frdl. 12, 411.
[2]) D.R.P. 175024, Frdl. 8, 283; D.R.P. 181722, Frdl. 8, 284 (Bayer).

der einzelnen Aminoanthrachinone die folgenden Oxydationsmittel, geordnet nach fallender günstiger Wirksamkeit, in Frage kommen:

1-Amino-anthrachinon: m-Nitrobenzol-sulfosäure, Braunstein, Kaliumbromat.

2-Amino-anthrachinon: Kaliumbichromat und Ammonchlorid, Dinatriumarseniat, Braunstein, m-Nitrobenzolsulfosäure.

1,5-Diamino-anthrachinon: Braunstein, m-Nitrobenzol-sulfosäure; Dinatrium-arseniat.

2,6-Diamino-anthrachinon: Dinatriumarseniat, Braunstein, Kaliumbichromat und Ammonchlorid.

1-Methylamido-anthrachinon: Kaliumbromat, m-Nitrobenzol-sulfosäure, Braunstein.

1,5-Di-(methyl-amino)-anthrachinon: m-Nitrobenzol-sulfosäure, Kaliumbromat, Braunstein.

Bei Verwendung von Bichromat, Chloraten und Nitraten ist keine günstige, sondern sogar eine schädliche Wirkung zu beobachten. Die Amine sind durch Nebenprodukte verunreinigt, die sich durch einfache technische Operationen nicht vollständig entfernen lassen und die, wenn auch nur in Spuren vorhanden, die Brauchbarkeit des Amins für die Farbstoffherstellung, die immer das beste Kriterium für die Reinheit des Amins ist, beeinträchtigen.

Da die Reinheit der erhaltenen Amino-anthrachinone nicht ohne weiteres aus dem Aschegehalt und dem Schmelzpunkt zu erkennen ist, wurde sie ergänzend durch Herstellung von Farbstoffen überprüft. Für die Technik kommt es neben der Erzielung einer guten Ausbeute auch auf ein möglichst reines und gleichmäßiges Produkt an. Daher schien diese Reinheitsprüfung interessant; die erhaltenen Amine wurden deshalb nicht durch Umkrystallisieren, sondern auch durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure und Alkali, also technischen Methoden gereinigt. Die Farbstoffe selbst wurden nach einer Arbeitsvorschrift, die vorher mit einem mehrfach umkrystallisierten Amin festgelegt wurde, hergestellt.

Versuche

Die Versuche wurden in einer 100 ccm-Stahlbombe ausgeführt, die mittels eines Ölbades geheizt wurde. Aus den Figuren sind die Ergebnisse der Versuche sowie die Arbeits-

bedingungen zu ersehen. Im folgenden werden nur noch besondere Bemerkungen zu den Versuchen gemacht. Die verwendeten sulfosauren Salze waren mehrfach umkrystallisiert, außerdem wurde für alle Versuche immer das betreffende Sulfonat aus einer Durchschnittsmischung genommen.

α-Aminoanthrachinon. Die Versuche wurden nach den Angaben in Fierz-David, Farbenchemie[1]) durchgeführt. Das Amin wurde auf Algogelb WG (Benzoyl-amino-anthrachinon) verarbeitet. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und den Figg. 1 und 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Ausgangsmaterial: Anthrachinon-1-sulfosäure

Oxyd.-Mittel	Amin			Farbstoff	
	% Ausbeute	Schmp.	Asche	Ausbeute	Färbung
Nitrobenzolsulfos.	91,8	243	0,5—1	gut	gut
MnO_2	82,4	243	2—3	„	„
$KBrO_3$	76,3	243	0,4—0,8	„	„
Na_2HAsO_4 . . .	73,6	243	1—1,3	„	„
Cu_2O	70,3	242	3—4	mäßig	„
$K_2Cr_2O_7$ . . .	70,4	240	2—3	schlecht	schlecht
$KClO_3$	56,8	238	1	„	„
KNO_3	54,6	239	1	„	„
ohne	58,9	242	1—1,5	mäßig	„

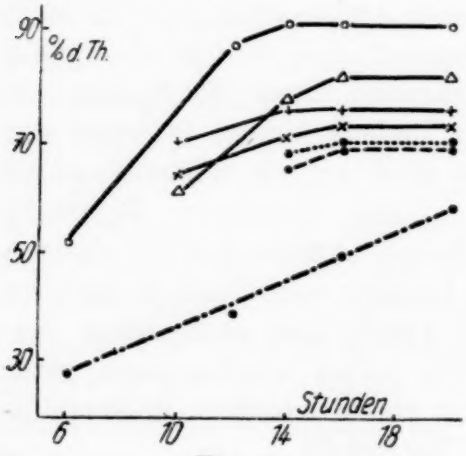


Fig. 1

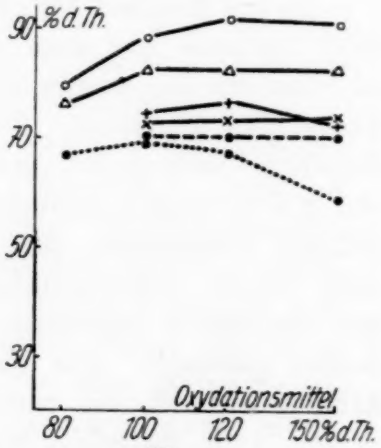


Fig. 2

Zu Fig. 1 u. 2: *α*-Aminoa'on

Nitrobenzolsulfos.	○—○—○	$K_2Cr_2O_7$	●·····●·····●
MnO_2	△—△—△	CuO	●– – ●– – ●
$KBrO_3$	+—+—+		
Na_2HAsO_4	×—×—×	ohne Oxydat.-Mittel	●–·–●–·–●

[1]) Grundlegende Operationen der Farbenchemie S. 181. Berlin 1922.

β-Amino-anthrachinon. Auch diese Versuche wurden nach den Angaben Fierz-Davids[1]) durchgeführt. Das Amin wurde in Flavanthren übergeführt. Die Ausbeute und Qualität dieses Farbstoffes ist in weitem Maße von der Qualität des Amino-anthrachinons abhängig. Die Versuchsergebnisse enthalten Tab. 2 und die Figg. 3 und 4.

Tabelle 2

Ausgangsmaterial: Anthrachinon-2-sulfosäure

Oxydat.-Mittel	Amin			Farbstoff	
	% Ausbeute	Schmp.	Asche	Ausbeute	Färbung
$K_2Cr_2O_7 + NH_4Cl$	83,2	302	0,5—1	45,6	gut
Na_2HAsO_4 . . .	76,6	302	2—2,2	47,1	„
MnO_2	71,0	302	3—4	45,6	„
Nitrobenzolsulfos.	70,0	302	0,5—1	46,0	„
$KBrO_3$	67,4	302	0,4—1	44,3	„
Cu_2O	67,0	301	4—5	43,0	„
$KClO_3$	60,1	298	2	32,2	schlecht
$K_2Cr_2O_7$ . . .	57,8	300	2—3	23,6	„
KNO_3	57,9	295	2	30,4	„
ohne	58,2	301	1—2	36,2	gut

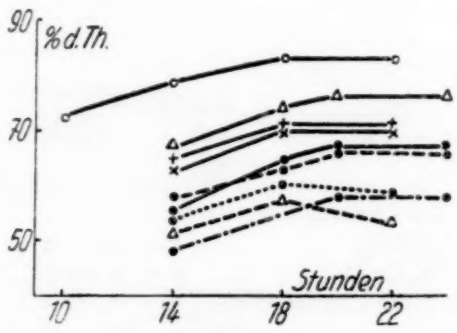


Fig. 3

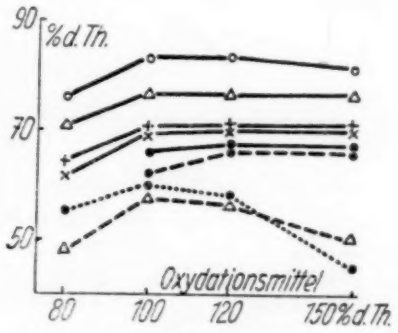


Fig. 4

Zu Fig. 3 u. 4: β-Aminoa'on

$K_2Cr_2O_7 + NH_4Cl$	○—○—○	Cu_2O	●– –●– –●
Na_2HAsO_4	△—△—△	$KClO_3$	●·····●·····●
MnO_2	+—+—+	$K_2Cr_2O_7$	△– –△– –△
Nitrobenzolsulfos.	×—×—×	ohne Oxydat.-Mittel	●–·–●–·–●
$KBrO_3$	●—●—●		

[1]) A. a. O. S. 178.

1,5-Diamino-anthrachinon. Dieses Amin wurde nach den Angaben des D.R.P. 267212[1]) hergestellt. Die Weiterverarbeitung zu Indanthrengelb GK (1,5-Benzoyl-diamino-anthrachinon) zeigte sich als geeignet zur Überprüfung der Qualität. Über die Versuchsergebnisse vgl. Tab. 3 und die Figg. 5 und 6.

Tabelle 3

Ausgangsmaterial: Anthrachinon-1,5-disulfosäure

Oxydat.-Mittel	Amin			Farbstoff	
	% Ausbeute	Schmp.	Asche	Ausbeute	Färbung
MnO_2	88,9	319	2—4	gut	gut
Nitrobenzolsulfos.	85,1	319	0,6—1	„	„
Na_2HAsO_4 . . .	82,0	318	1—1,4	„	„
$KBrO_3$	78,4	319	0,5	mäßig	„
$K_2Cr_2O_7$ . . .	64,7	315	1—1,6	schlecht	schlecht
ohne	60,4	314	2—4	mäßig	gut

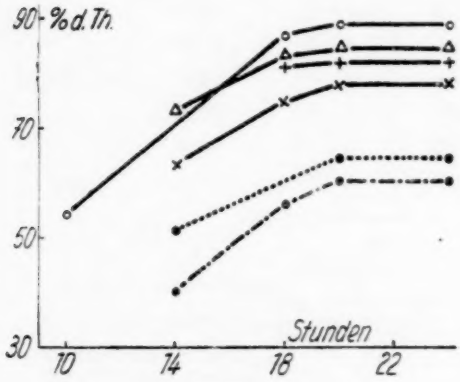


Fig. 5

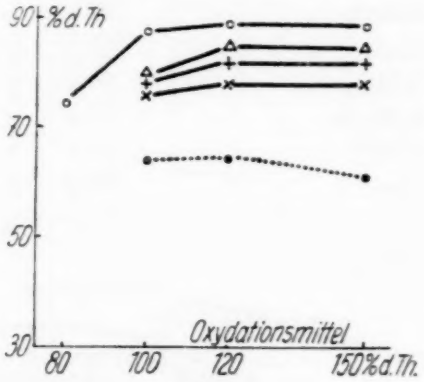


Fig. 6

Zu Fig. 5 u. 6: 1,5-Diaminoa'on

MnO_2	○—○—○	$KBrO_3$	×—×—×
Nitrobenzolsulfos.	△—△—△	$K_2Cr_2O_7$	●·····●·····●
Na_2HAsO_4	+—+—+	ohne Oxydat.-Mittel	●–·–●–·–●

2,6-Diamino-anthrachinon. Die Darstellung erfolgte nach D.R.P. 256515.[2]) Die Umsetzung geht ziemlich schwer. Das Amin wurde mit 2 Mol. 2-Chlor-anthrachinon zum Trianthrimid kondensiert und der erhaltene rote Farbstoff durch Ausfärben überprüft. Tab. 4 und die Figg. 7 und 8 geben die Versuchsergebnisse wieder.

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

Tabelle 4

Ausgangsmaterial: Anthrachinon-2,6-disulfosäure

Oxydat.-Mittel	Amin			Farbstoff	
	% Ausbeute	Schmp.	Asche	Ausbeute	Färbung
Na_2HAsO_4 . . .	82,3	über 300	1—1,5	gut	gut
MnO_2	75,9	„ „	4—5	„	„
$K_2Cr_2O_7 + NH_4Cl$	73,6	„ „	2	„	„
Nitrobenzolsulfos.	70,4	„ „	0,6—1	„	„
$KBrO_3$	68,2	„ „	0,6—1	„	„
$KClO_3$	60,1	„ „	1—1,5	mäßig	„
ohne	56,4	„ „	1,5—2	„	„

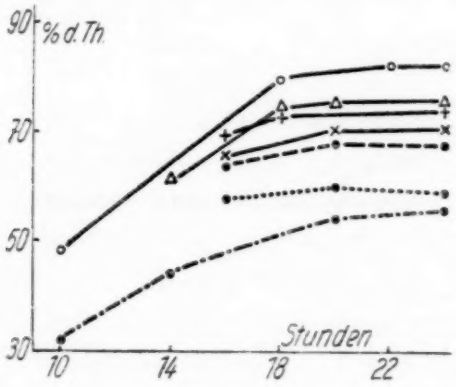


Fig. 7

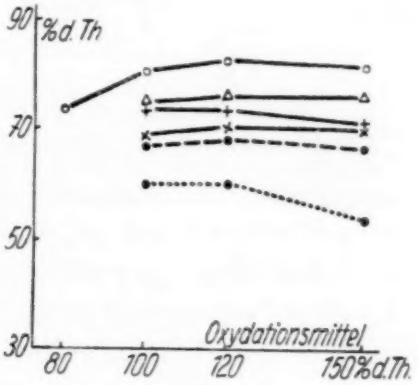


Fig. 8

Zu Fig. 7 u. 8: 2,6-Diaminoa'on

Na_2HAsO_4	○—○—○	$KBrO_3$	●– –●– –●
MnO_2	△—△—△	$KClO_3$	●·····●·····●
$K_2Cr_2O_7 + NH_4Cl$	+—+—+		
Nitrobenzolsulfos.	×—×—×	ohne Oxydat.-Mittel	●–·–●–·–●

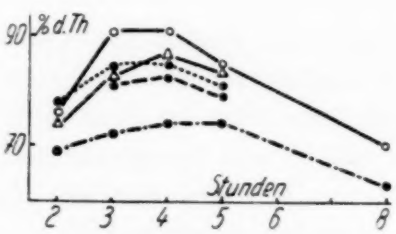


Fig. 9

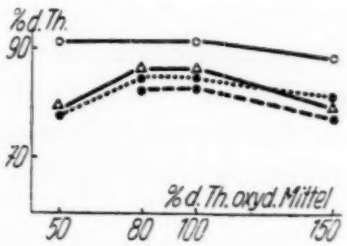


Fig. 10

Zu Fig. 9 u. 10: α-Methylaminoa'on

$KBrO_3$	○—○—○	Na_2HAsO_4	●– –●– –●
Nitrobenzolsulfos.	△—△—△		
MnO_2	●·····●·····●	ohne Oxydat.-Mittel	●–·–●–·–●

α-Methylamino-anthrachinon. Die Versuche wurden nach den Angaben des D.R.P. 175024 durchgeführt.[1]) Die Ergebnisse zeigen die Figg. 9 und 10. Da aus dem Amin ein einfacher Farbstoff nicht darstellbar ist, wurde für die Qualitätsprüfung nur der Schmelzpunkt, das Aussehen und die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure verwendet.

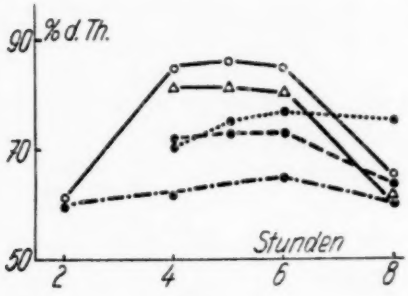


Fig. 11

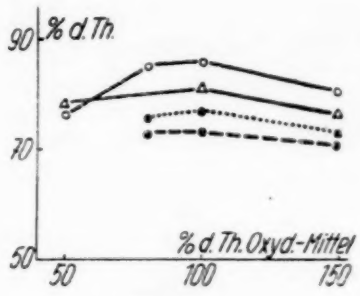


Fig. 12

Zu Fig. 11 u. 12: 1,5-Methyldiamidoa'on

Nitrobenzolsulfos.	○—○—○	MnO_2	●– –●– –●
$KBrO_3$	△—△—△		
Na_2HAsO_4	●·····●·····●	ohne Oxydat.-Mittel	●–·–●–·–●

[1]) A. a. O.

Mitteilung aus dem Institut für Botanik, Warenkunde, techn. Mikroskopie und Mykologie der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn

Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin

(I. Mitteilung)

Ein neuer Nachweis einiger primärer aromatischer Amine und des Pyridins

Von **Hans Freytag** und **Walter Neudert**

Mit 5 Figuren

(Eingegangen am 30. Juli 1932)

Im Jahre 1911 berichteten D. Berthelot und H. Gaudechon[1]) über das Verhalten des Pyridins im ultravioletten Licht (UV). Sie fanden, daß es, sowie das den Pyridinkern enthaltende Nicotin, weder eine Farbänderung, noch eine Gasentbindung oder eine sonstige sichtbare Zerstörung durch UV-Bestrahlung erleidet. Hingegen hatte eine Bestrahlung des Piperidins eine H_2-Entwicklung zur Folge.

Damit glaubten die genannten Forscher die Stabilität des Pyridin- und die Instabilität des Piperidinringes den UV-Strahlen gegenüber bewiesen zu haben.

Wie nun in vorliegender Arbeit gezeigt wird, wird jedoch auch das Pyridin unter dem Einfluß der UV-Strahlen tatsächlich stark verändert, was der eine von uns (Walter Neudert) feststellte; schuld am negativen Erfolge der französischen Autoren dürften vermutlich die Verwendung einer kleinen und daher auch zu schwachen Hg-Dampf-Quarz-Lampe und zu kurze Belichtungszeit (die in der zitierten Arbeit gar nicht angegeben ist) gewesen sein.

Außer dieser Arbeit konnten sonst in der ganzen Literatur keine Angaben über die Wirkung der UV-Strahlen auf Pyridin gefunden werden. Jedoch interessiert an dieser Stelle eine

[1]) D. Berthelot u. H. Gaudechon, Compt. rend. **152**, 376 (1911).

Arbeit von Anton Kailan[1]) über die Wirkung durchdringender Radiumstrahlung auf diese Base. Dieser Autor ließ die von 1 mm starkem Glase durchgelassenen Strahlen eines Radiumpräparates entsprechend lange auf Pyridin, sowie auf ein Pyridin–Wasser-Gemisch einwirken. Dann konnte er feststellen, daß das bestrahlte Pyridin gelbbraun, die ebensolang, wie die Bestrahlung dauerte, lichtgeschützt aufbewahrt gewesene Blindprobe gelbstichig (hellgelb) geworden war. Die Dichte des bestrahlten Pyridins war immer höher als die des unbestrahlten. Beim Eindampfen und Trocknen hinterließ das erstere eine gelbe, harzartige, in Äther schwer lösliche Masse, die sich von dem beim Abdampfen der Blindprobe in geringer Menge erhaltenen Rückstand nach Kailans Ansicht qualitativ wenig unterscheidet.

Die nun zu schildernden Versuche erheben vorläufig noch keinen Anspruch auf Vollständigkeit, da infolge der gegenwärtigen schlechten Wirtschaftslage die Beschaffung des notwendigen Arbeitsmaterials leider in vielen Fällen unmöglich war.

Die vorliegende Arbeit zu ergänzen und zu erweitern, wird das Ziel späterer Mitteilungen sein.

Versuchsteil

1. Bestrahlung des Pyridins in Substanz, gelöst in Wasser und organischen Lösungsmitteln

Versuchsanordnung: Bestrahlt wurde in Quarzkolben, in einer durchschnittlichen Entfernung von 30 cm vom Brenner der „Künstlichen Höhensonne — Original Hanau“ (Nr. 104220). Die Kolben waren während der Bestrahlung mit mit kaltem Wasser gefüllten Glaszapfen verschlossen. Die Temperatur wurde bei allen Versuchen gemessen: Sie betrug im Durchschnitt 35° C. Jede Bestrahlung wurde erst nach dem Einbrennen der Lampe begonnen.

Ia. Das reine Pyridin (bezogen von der Firma Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin), das nicht entwässert worden war, erschien im unfiltrierten UV-Licht klar und farblos. Nach

[1]) A. Kailan, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, mathem.-naturwiss. Klasse, Abt. IIa, 135, 611 (1926).

50 Minuten jedoch besaß es einen Stich ins Gelbe. Die Farbe verstärkte sich zusehends, nach weiteren 87 Minuten war sie deutlich gelb. Im Tageslicht zeigte das Pyridin dann eine gelblich-braune Farbe, die durch weitere UV-Bestrahlung während 5 Stunden beträchtlich intensiver wurde. Bei sämtlichen Bestrahlungen konnte niemals eine Gasentwicklung konstatiert werden. Die im unfiltrierten UV-Licht gelb (mit schwach grünlichem Stich), im Tageslicht mehr bräunlich erscheinende Verfärbung des an sich vollkommen klaren und farblosen Pyridins ist das einzige sichtbare Zeichen seiner Veränderung. Die diese Verfärbung verursachende Substanz — die, wie unten gezeigt wird, isoliert werden konnte und ein sehr charakteristisches Verhalten aufweist — möge vorläufig, ihrer Entstehungsweise gemäß, „Photopyridin" (abgekürzt: „PPy") genannt werden.

Ib. 40 ccm Pyridin wurden genau 4 Stunden 48 Minuten lang bestrahlt. Von diesem im Tageslicht gelblichbraun gefärbten Präparat wurde die Dichte bestimmt. Es wurde gefunden:

Pyridin bestrahlt . . . $d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0{,}98232$

Pyridin unbestrahlt . . . $d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0{,}97827$

Ic. Als Blindversuch wurden je 25 ccm Pyridin 14 Tage lang im Quarz- und im Glaskolben in einem Westfenster stehen gelassen. Täglich nachmittags befanden sie sich etwa 4 Stunden hindurch in ziemlich kräftigem Sonnenlicht (Aprilsonne). Es konnte keine Spur irgendeiner Verfärbung des Pyridins festgestellt werden.

Id. Ebenso ergebnislos blieb eine 8stündige UV-Bestrahlung des Pyridins, das sich in einem Kolben aus Jenenser Glas befand. Zur PPy-Bildung kommt es nur unter dem Einfluß von UV-Strahlen kleiner als 300 $\mu\mu$.

II. In dieser Versuchsreihe wurde Pyridin, mit destilliertem Wasser in verschiedenen Verhältnissen gemischt, der UV-Bestrahlung zugeführt. Es zeigte sich, daß in Gegenwart von Wasser die PPy-Bildung nicht so leicht vonstatten geht, wie beim nur geringe Wassermengen (hygroskopisch aus der Luft aufgenommen) enthaltenden Pyridin. Im Gegensatz zu diesem

trat nämlich eine im unfiltrierten UV-Licht sichtbare schwache Gelbfärbung bei einem Pyridin–Wasser-Gemisch 1:3 und 1:5 erst nach 75—80 Minuten Bestrahlung auf.

IIIa. Pyridin–Methylalkohol-Gemisch: In verschiedenen Mischungsverhältnissen bestrahlt, zeigte die Flüssigkeit eine Gelbfärbung (mit schwach grünlichem Stich) schon nach etwa 4 Minuten. Nach weiteren 2 Stunden verstärkte sich diese zu einer stark gelben, im Tageslicht schwach bräunlich-stichigen Farbe.

IIIb. Pyridin–Äthylalkohol-Gemisch: Die Gelbfärbung trat nach 4—5 Minuten, spätestens nach 10 Minuten, wie bei IIIa auf.

IIIc. Pyridin–Amylalkohol-Gemisch: Die Gelbfärbung (in diesem Falle besonders grünstichig) trat rascher als bei IIIa und IIIb ein, nämlich nach Ablauf von 3 Minuten.

IIId. Pyridin–Aceton-Gemisch: Nach 10 Minuten wurde der Beginn der Gelbfärbung konstatiert.

Wasser, Alkohole und Aceton erleiden bekanntlich durch UV-Bestrahlung gewisse Veränderungen; ersteres kann Wasserstoffsuperoxyd bilden; Alkohole werden in Gegenwart von Sauerstoff zu Säuren oxydiert. Aceton unterliegt einer Photolyse, bei der sich Essigsäure bildet. Man könnte sich daher vorstellen, daß die PPy-Bildung ein sekundärer Vorgang sei, verursacht von den im UV-Licht aus vorhin genannten Stoffen entstehenden Produkten. Um diese nun auszuschalten, wurde die folgende Versuchsreihe angesetzt.

IIIe. Pyridin–Benzol-Gemisch: Das Benzol (bezogen von der Firma Merck, für Molekulargewichtsbestimmungen) verändert sich, wie D. Berthelot und H. Gaudechon (a. a. O.) zeigten, und aus diesem Anlaß von uns überprüft und bestätigt werden konnte, bei noch so langer UV-Bestrahlung nicht.

Pyridin–Benzol-Gemische, die völlig klar und farblos waren, wurden nach 30 Minuten leicht gelb gefärbt; die Farbe vertiefte sich nach 4 Stunden bedeutend.

Die PPy-Synthese gelingt (in langsamerem Tempo) auch in einem indifferenten Medium, wird also primär von UV-Strahlen verursacht.

2. Bestrahlung des Pyridins in Gegenwart von Salzen

Bekanntlich lösen sich $AgNO_3$ und $Pb(NO_3)_2$ in Pyridin; es war naturgemäß von Interesse, dessen Verhalten gegenüber UV-Strahlen in Gegenwart dieser Salze zu studieren. Es zeigte sich, daß sie einen nicht gerade geringen Einfluß auf die PPy-Bildung nehmen, eine Tatsache, die ermunterte, die Wirkungsweise anderer Salze ebenfalls zu untersuchen.

Arbeitsweise: Die Versuchsanordnung war die gleiche wie unter 1. beschrieben. Die Salze wurden in Mengen von etwa 0,1—0,01 g oder — in vielen Fällen — einer kleinen Messerspitze voll entsprechend zu 5 ccm reinem Pyridin gegeben. Vorher wurden die Salze staubfein zerrieben und im Pyridin dann durch 3 Minuten langes Schütteln suspendiert. Hatte sich während der Bestrahlung das Salz abgesetzt, wurde nochmals geschüttelt. Die Pyridin-Gelbfärbung wurde als erwiesen erachtet, wenn sie gleichmäßig in der gesamten Flüssigkeitsmenge auftrat.

Die Zugabe von $Pb(NO_3)_2$ hatte beim nicht entwässerten Pyridin den Erfolg, daß die Gelbfärbung schon nach 5 Minuten eintrat. Nach Ablauf von insgesamt 8 Minuten war die Probe tiefgelb gefärbt, was sonst beim Pyridin ohne Zusatz des Salzes selbst nach 5 Stunden UV-Bestrahlung nicht erzielt werden konnte.

$AgNO_3$ hatte eine bedeutend schwächere Wirkung. Eine geringe Gelbfärbung wurde erst nach etwa 30 Minuten festgestellt.

Nach H. Thiele[1]) werden Nitrate durch UV-Licht reduziert. Es konnte bei der $Pb(NO_3)_2$-Wirkung vermutet werden — $AgNO_3$ wird nicht reduziert[2]) —, daß der bei dieser Reduktion freiwerdende Sauerstoff die PPy-Bildung verstärke. Dies kann nun nicht der Fall sein, da auch andere Pb-Salze — Salze überhaupt mit gewissen Ausnahmen — sich wirksam erwiesen. Ihrer Wirksamkeit entsprechend lassen sich die untersuchten Pb-Salze ungefähr wie folgt anordnen: Pb-Acetat, Pb-Oxalat und Pb-Chlorid, Pb-Sulfat, Pb-Nitrat, Pb-Oxyd,

[1]) H. Thiele, Einige Reaktionen im ultravioletten Lichte, Ber. **40**, 4914 (1907).

[2]) J. Plotnikow, Grundriß der Photochemie 1923, S. 49.

Pb-Superoxyd. Na-Acetat war unwirksam. Freie Essigsäure hingegen (vgl. weiter unten) beschleunigte beträchtlich die PPy-Bildung.

In der Tab. Ia wird die Übersicht über die Wirksamkeit verschiedener Salze bei der PPy-Bildung gegeben. Es bedeuten: *S* die Salze (bzw. Säuren), *Z* die minimalste Zeit, in der eine Gelbfärbung des Pyridins erkannt wurde, *B* sonstige Beobachtungen.

Tabelle Ia

S	*Z*	*B*
$AgNO_3$	30 Minuten	Es wurde kein Ag abgeschieden
$Pb(OOC.CH_3)_2$	50—60 Sekunden	
$Pb(OOC)_2$	2 Minuten	
$PbCl_2$	2 „	
$PbSO_4$	3 „	
$Pb(NO_3)_2$	5 „	
PbO	10 „	
PbO_2	30 „	Ganz schwache Gelbfärbung wegen brauner Farbe der Suspension schlecht beobachtbar
$HgCl_2$	Keine Verfärbung	Auch nach 1 stünd. Bestrahlung nicht
$CoCO_3$	„ „	Auch beim Absitzen der braunen Suspension nichts beobachtbar
$NiCl_2$	„ „	Blau, nach 1,5 stündiger Bestrahlung schwache Grünfärbung, da Farbe der Lösung blau, Farbe des PPy gelb
$Mn(NO_3)_2$	2 Minuten	Lösung nach 10 Minuten braun-gelbstichig gefärbt
$MnCl_2$	3 „	
$MnSO_4$	Keine Verfärbung	Auch nach 1 stünd. Bestrahlung nicht
$Al_2(SO_4)_3$	1 Minute	
$Ba(NO_3)_2$	2 Minuten	
$BaCl_2$	1 Minute	
$Ca(NO_3)_2$	1,5 „	
$CaCl_2$	1 „	
$Sr(NO_3)_2$	2 Minuten	
$SrCO_3$	16 „	Nur spurenhaft gefärbt
$Na.OOC.CH_3$	Keine Verfärbung	Selbst nach 2 stünd. Bestrahlung nicht
$NaNO_3$	„ „	desgl.
KNO_3	„ „	desgl.
$LiNO_3$	„ „	desgl.
$MgSO_4$ (entwässert)	10 Minuten	Spurenhafte Gelbfärbung
$MgCl_2$	1,5 Minute	Starke Gelbfärbung, intensiver als bei $Ca(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ u. $BaCl_2$ in der gleichen Bestrahlungszeit

3. Bestrahlung des Pyridins in Gegenwart von Säuren

I. In Gegenwart anorganischer Säuren:

Arbeitsweise: 0,05 ccm der konz. Säuren wurden zu 5 und 10 ccm des nicht entwässerten Pyridins gefügt; wegen der dabei auftretenden Erwärmung wurde mit der Bestrahlung erst nach der Abkühlung begonnen. Als besonders wirksam erwiesen sich HCl und HNO_3.

Tabelle Ib

S	*Z*	*B*
HCl	30 Sekunden	Nach 1,5 Minuten stark gelb gefärbt
HNO_3 . . .	30 „	„ 1,5 „ „ „ „
H_2SO_4 . . .	1,5 Minuten	„ 5,5 „ „ „ „
H_3PO_4 . . .	1 Minute	„ 5,0 „ sehr stark gelb gefärbt

II. In Gegenwart organischer Säuren:

Arbeitsweise: Von den flüssigen kamen auf 5 und 10 ccm Pyridin je 0,05 ccm. Von den festen 0,1—0,01 g oder die einer kleinen Messerspitze voll entsprechende Menge. Zur Suspendierung der festen Säuren wurde die zu bestrahlende Pyridinmenge geschüttelt.

Wie D. Berthelot und H. Gaudechon zeigten[1]), wird die Oxalsäure z. B. durch UV-Strahlen in CO_2 und H.COOH zerlegt. Der saure Charakter bleibt also erhalten und die Wirkungsweise der Oxalsäure dürfte zum Teil auch auf jene der ebenfalls wirksamen Ameisensäure (vgl. Tab. Ic) zurück-

Tabelle Ic

S	*Z*	*B*
Apfelsäure	30 Sek.	Nach 3 Minuten stark gelb gefärbt
Zitronensäure . . .	30 „	„ 4 „ „ „ „
Essigsäure (96%) .	1 Minute	Bereits kräftig-gelbe Farbe
Oxalsäure	1 „	Nach 4,5 Minuten stark gelb gefärbt
Ameisensäure(96%)	1,5 Min.	Bereits kräftig-gelbe Farbe
Asparaginsäure . .	3 „	Nach 5 Minuten sehr stark gelb gefärbt
Bernsteinsäure . . .	5 „	Nach 17 Minuten besonders deutliche Gelbfärbung

zuführen sein. Daß organische Säuren derart die PPy-Bildung begünstigen, erklärt vielleicht den beschleunigenden Einfluß

[1]) D. Berthelot u. H. Gaudechon, Compt. rend. **152**, 262 (1911).

der Alkohole und des Acetons. Äthylalkohol z. B. wird in Gegenwart von Sauerstoff durch UV-Strahlen zu Essigsäure oxydiert und Aceton wird photolysiert, wobei sich auch diese Säure bildet.

4. Bestrahlung des Pyridins in Gegenwart anorganischer Basen

Untersucht wurden: NaOH, KOH, NH_4OH, BaO und CaO. Selbst bei 2stündiger Bestrahlung wurde niemals der geringste Verfärbungseffekt festgestellt. Nur wenn die Basen neutralisiert wurden bzw. die Lösungen angesäuert wurden, kam es zur beschleunigten PPy-Bildung.

5. Bestrahlung des Zinkchlorid–Pyridins

Diese Pyridinverbindung höherer Ordnung wurde nach dem Vorgang von Lang[1]) durch Versetzen des reinen Pyridins mit $ZnCl_2$ unter ständiger Kühlung, häufiger Zugabe kleinerer Alkoholmengen und tüchtigem Schütteln hergestellt. Schließlich wurde der weiße Krystallbrei, der nicht mehr nach Pyridin roch, mit viel kaltem Alkohol versetzt, darin nach Möglichkeit suspendiert und der UV-Bestrahlung im Quarzkolben zugeführt. Durch das Schütteln waren Krystalle des $2C_5H_5N$, $ZnCl_2$ an der Kolbenwand haften geblieben und da sie dem UV-Strahlenangriff eine große Oberfläche boten, unterlagen sie sehr rasch, binnen 8—10 Minuten, der Zersetzung, die sich darin äußerte, daß um jedes Kryställchen eine Zone einer gelben Substanz gebildet wurde, die sich glatt im Alkohol mit gelber, grünstichiger Farbe löste, also das äußerliche Merkmal des PPy aufwies. Pyridingeruch trat niemals auf; nach etwa 6 Stunden Bestrahlung hatte sich auf der unzersetzt gebliebenen Zinkchlorid–Pyridinmasse freigewordenes $ZnCl_2$ in großen Krystallen ausgeschieden.

Offenbar erfolgt die Zersetzung des Zinkchlorid–Pyridins nach folgendem Schema:

$$2C_5H_5N, ZnCl_2 \xrightarrow{\text{UV-Str.}} 2C_5H_5N + ZnCl_2.$$

$$\text{Pyridin} \xrightarrow{\text{UV-Str.}} \text{Photopyridin}.$$

[1]) Lang, Ber. 21, 1578 (1888).

6. Bestrahlung von mit reinem Pyridin, Pyridin–Wasser- und Pyridin–Alkohol-Gemischen imprägnierten Filterpapieren

Versuchsanordnung: Filterpapierstreifen wurden mit den betreffenden Lösungen getränkt und sowohl feucht, wie auch langsam bei Zimmertemperatur (oberflächlich) getrocknet, in einer Entfernung von etwa 45 cm vom Höhensonnen-Brenner bestrahlt. Die Temperatur betrug nie mehr als 35° C. Häufig wurden die vorbehandelten Papiere mit Schablonen bedeckt, um durch Lokalisierung der UV-Strahlenwirkung diese besonders prägnant zu demonstrieren.

I. Mit reinem Pyridin getränkte Papiere wurden, getrocknet und nicht getrocknet, bestrahlt. Die ersteren zeigten fast sofort[1]) eine im unfiltrierten UV-Licht gelbbraun erscheinende Verfärbung, während bei den letzteren diese erst nach 15 bis 25 Minuten sich zeigte. Im Fluorescenzlicht betrachtet, wiesen beide eine schmutzig-zitronengelbe Farbe auf. Wurden die pyridingetränkten Papiere unter Quarz- oder Uviolglas bestrahlt, konnte die Gelbbraunfärbung zu einem späteren Zeitpunkt konstatiert werden, da die Intensität der UV-Strahlen bei ihrem Durchgang durch die Gläser geschwächt wird. Gewöhnliches, 0,2—1,5 mm starkes Glas verhinderte, selbst bei stundenlanger Bestrahlung vollkommen jede PPy-Bildung. Wirkungslos blieben diffuses Tages- und kräftiges Sonnenlicht.

II. Mit Pyridin–Wasser-Gemischen vorbehandelte Papiere wurden erst nach 10—15 Minuten gelbbraun. Offenbar behinderten auch hier die von der Faser zurückgehaltenen Wassermengen die PPy-Bildung.

III. Pyridin–Alkohol-Gemische haben den Vorteil, daß mit ihnen behandeltes Filterpapier rasch trocknet und daß die von der Faser zurückgehaltenen Alkoholspuren — in bekannter Weise — beschleunigend auf die PPy-Bildung wirken.

Pyridin–Alkohol-Gemische 1 : 1, 1 : 3, 1 : 5, 1 : 10, 1 : 30, 1 : 50, 1 : 100 und 1 : 1000 wurden zur Imprägnierung von Filterpapierstreifen verwendet. Nach Trocknung wurden sie

[1]) Dies gilt nur für die damalige Intensität der Quarzlampe. Etwa 3 Monate später hatte ihre Intensität soweit abgenommen, daß eine Gelbbraunfärbung erst nach etwa 15 Minuten Bestrahlung sichtbar wurde.

der Bestrahlung so unterworfen, daß immer nach einer bestimmten Zeit (nach 0, 0,5, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 und 45 Minuten) ein neuer Abschnitt des Papiers dem UV-Strahlenangriff freigegeben wurde.

Es wurden folgende Feststellungen gemacht: Papiere, die mit Gemischen 1 : 1 bis 1 : 50 vorbehandelt worden waren, wiesen eine gleichmäßige Zunahme der PPy-Gelbbraunfärbung mit steigender Expositionszeit auf bis zu den Flächen jener von 30 Minuten. Von da an hatten die restlichen gleiche Farbtiefe. Die Farbtiefen der einzelnen Belichtungsfelder der mit oben genannten Mischungen vorbehandelten Papiere waren bis auf die letzten zwei untereinander völlig gleich, wie aus Fig. 1 (links von der Angabe der Belichtungszeiten) zu ersehen ist.

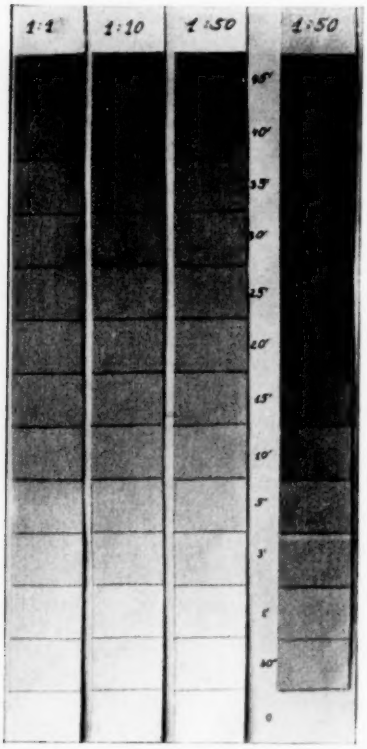


Fig. 1

Die Papiere 1 : 100 und 1 : 1000 verhielten sich ganz anders. Die 40 und 45 Minuten lang bestrahlten Flächen waren (bei Tageslicht betrachtet) sehr schwach gelbbraun gefärbt im ersten Falle; im zweiten konnte nur nach 45 Minuten Bestrahlung eine eben noch sehr schwach sichtbare Färbung festgestellt werden.

7. Reaktionen des Photopyridins und ihre Anwendungen

Der eine von uns (Hans Freytag) hatte Gelegenheit zu beobachten, als einige Tropfen einer heißen β-Naphthylaminhydrochloridlösung auf ein „PPy-Papier" fielen, daß dieses sich an den PPy-haltigen Stellen sofort prachtvoll carminrot färbt.

Um diese gewiß recht auffallende Erscheinung unter bekannten Bedingungen zu reproduzieren, wurden Baumwollgewebe und Papiere mit einem Pyridin–Alkohol-Gemisch 1:50 vorbehandelt und der UV-Bestrahlung ausgesetzt. Die gelbbraunen PPy-Areale färbten sich in der heißen β-Naphthyl-

aminhydrochloridlösung nach Ablauf weniger Sekunden in der schon genannten herrlichen Farbe, die weder durch kaltes, noch durch heißes Wasser, selbst bei stundenlanger Einwirkung, ausgewaschen werden konnte.

Die eben skizzierten Vorgänge legten das Studium des Verhaltens auch anderer Amine nahe. Leider konnten — aus den schon eingangs erwähnten äußeren Gründen — nicht allzu viele primäre aromatische Amine in bezug auf ihre Reaktion mit dem PPy untersucht werden.

Es zeigte sich nun, daß jedes der untersuchten Amine mit PPy unter Bildung eines für das erstere charakteristisch gefärbten Produkts reagiert, das mit einer gewissen Echtheit auf der pflanzlichen Faser haftet. Diese Farbstoffe — die in Hinkunft gemäß ihrer Entstehungsweise „Photopyridin-Farbstoffe" (abgekürzt: „PPy-F" [1]) genannt seien — entstehen nur unter gewissen Bedingungen. Es konnte nämlich festgestellt werden, daß die Reaktion mit β-Naphthylaminhydrochlorid (abgekürzt: „β-Reaktion") in der Kälte sehr langsam, etwas rascher in lauwarmer Lösung und nur bei Siedehitze in wenigen Sekunden abläuft. Der dabei entstehende Farbstoff möge „PPy-FA" benannt sein.

p-Nitranilin z. B., in kaltem Wasser gelöst, reagiert mit PPy überhaupt nicht, ebenso nicht bei Siedehitze. Gibt man jedoch zur Lösung etwas HCl oder H_2SO_4, so tritt — in der Kälte ein wenig verzögert, bei Siedehitze momentan — die Reaktion ein, die an dem Auftreten eines blaustichigen Rot erkenntlich ist.

Überhaupt wurde bei sämtlichen untersuchten Aminen gefunden, daß sie rasch und sicher mit PPy nur dann reagieren, wenn ihre Lösungen sauer sind und Siedetemperatur besitzen. Bei der Darstellung der PPy-F auf Papier ist also folgende Arbeitsweise einzuhalten:

[1]) In einer besonderen Mitteilung wird der eine von uns (H. F.) im Rahmen seiner „Uviol-Bemusterungen" (vgl. hierzu: Hans Freytag, Eine neue technische Anwendung der Anilinschwarzgruppe, Mell. Textilber. 1932, H. 3, S. 144; ders., „Uviol-Bemusterung" mit Phenylendiaminen, Mell. Textilber. 1932, H. 6, S. 322; ders., Verwendung des Katechu und Gambir zur Uviol-Bemusterung, Mell. Textilber. 1932, H. 7, S. 371) über die textiltechnische Verwendung der PPy-F berichten.

Filterpapier (am besten quantitatives Blauband-) wird mit einem Pyridin–Alkohol-Gemisch 1:50 2 Minuten lang getränkt, langsam getrocknet und dann, teilweise abgedeckt, der UV-Bestrahlung ausgesetzt in einer Entfernung von 45 cm vom Quarzbrenner. Die Lokalisierung der PPy-Bildung hat den Zweck, den späteren PPy-F auf weißem Grunde besonders deutlich hervortreten zu lassen. Nach 15 Minuten dauernder Exposition (die dadurch erreichte Farbnuance ist aus Fig. 1, links von den Zeitangaben, ersichtlich) wird das PPy-Papier in eine flache (Petri-) Schale gelegt und mit der sauren und siedendheißen 1prozent. Aminlösung übergossen. Nach etwa 2 bis 4 Minuten wird das dem Amin entsprechend gefärbte Papier herausgenommen und am besten mit heißem Wasser gewaschen, um den Aminüberschuß zu entfernen.

Die PPy-F-Bildung kann dem qualitativen Nachweis der Amine dienen, wie aus Tab. IIa ersichtlich ist. Es ist vorteilhaft, sich zu diesem Zwecke eine Sammlung diverser PPy-F-Papiere als Vergleichsmaterial anzulegen. Diese Muster werden am besten auf mattem schwarzen Karton unter eine saubere Glasplatte gelegt, deren Ränder mit z. B. Isolierband abgeschlossen werden. Diese Abschließung hat den Zweck, von den Mustern die häufig NH_3-haltige Laboratoriumsluft abzuhalten, da diese farbändernd wirkt.

Betupft man ein PPy-FA-Papier z. B. mit Lauge (NaOH, NH_4OH), so wird die Tupfstelle sofort goldgelb. Wäscht man sie reichlich mit (fließendem) Leitungswasser, so kehrt die ursprüngliche Farbe wieder zurück. Da mit anderen verdünnten Säuren der gleiche Effekt erzielt wird, darf man vermuten, daß im Falle des Leitungswassers die darin gelöste Kohlensäure derart wirkt. In manchen Fällen verursachen auch Säuren eine geringe Änderung der PPy-F. Andere wieder sind indifferent gegenüber Säuren oder Laugen oder beiden.

In Tab. IIa sind die erhaltenen PPy-F und ihre Änderungen durch Laugen (Säuren) zusammengestellt. Einige der untersuchten PPy-F zeigen Farbtöne, die nicht leicht voneinander zu unterscheiden sind. Diesem Übelstand kann durch Betrachtung der PPy-F-Papiere, die an verschiedenen Stellen mit 1prozent. Lauge und 1prozent. Säure betupft sind, im filtrierten UV-Licht abgeholfen werden. Die PPy-F-Areale

und deren Laugen- und Säuren-Tupfstellen zeigen dann charakteristische Fluorescenzfarben, mit deren Hilfe eine genauere Bestimmung der Amine möglich ist. Die erhaltenen Resultate sind in Tab. IIb verzeichnet.

Tabelle IIa

Amine	Farbe d. PPy-F	Umschlag		Bemerkungen
		mit Säure	mit Lauge	
Salzs. Anilin	hellocker	ϕ	gelb	Bei kurzem Eintauchen in die saure Lsg. orange gefärbt
Salzs. p-Nitranilin	dunkel-rosenholz	ϕ-hellgelb	braun bis schwach rosa	
Salzs. o-Nitranilin	hellgelbbraun, manchmal rosa, hell	ϕ	hellrosa	
Sulfanilsäure (in HCl-Gegenwart)	hell-rötlichgelb bis hellgelb	hellgelb	ϕ	In HCl-Abwesenheit hellgelb-orange gef.
Salzs. p-Amidophenol	hell-rosenholz	ϕ	schmutzig-gelb	
Salzs. m-Amidophenol	gelb bis hell-fleischfarben	ϕ	rosa	
m-Amidobenzoes. (in HCl-Gegenw.)	rotlila bis hell-bläulichrot	ϕ	gelb bis schwach rosa	In HCl-Abwesenheit rötlich-orange gef.
Salzs. Benzidin	violett	rotlila	orange	
Salzs. p-Phenylendiamin	blaugrau	ϕ	hell-rötlich-braun	
Salzs. m-Phenylendiamin	fleischfarben bis rötlichbraun	bräunlich	gelb	
Salzs. o-Phenylendiamin	rötlichbraun bis braun	bräunlich-gelb rötlich	schwach	In HCl-Abwesenheit gelb gef.
Salzs. α-Naphthylamin	hell-bräunlich-rötlich	gelb	rosarot	
Salzs. β-Naphthylamin	carminrot	ϕ	goldgelb	
Salzs. p-Amidodimethylanilin	grau	ϕ	ϕ	
Salzs. p-Amidoazobenzol	rosa, nach Waschen gelb	rosa	ϕ	

Tabelle IIb

Amine	Fluorescenz des PPy-F	Fluorescenz des Umschlags mit Lauge	Fluorescenz des Umschlags mit Säure
Salzs. Anilin	hellgoldocker	grünblau-hellgrün	hellgoldocker bis dunkelbraun
Salzs. p-Nitranilin	orange	dunkelgraublau	dunkelcarmin
Salzs. o-Nitranilin	goldgelb	hellrot	dunkelrotviolett
Sulfanilsäure (in HCl-Gegenwart)	hellgelb-hellgoldocker	bläulichgrün	dunkelbraun
Salzs. p-Amidophenol	rosa	dunkelblaugrün	rot
„ m-Amidophenol	goldgelb-goldocker	hellrot	dunkelbraun bis hellgoldocker
m-Amidobenzoesäure (in HCl-Gegenwart)	fahl	rotviolett	bläulich
Salzs. Benzidin	dunkel	dunkelolivbraun	hellrot
Salzs. p-Phenylendiamin	blaßlila	dunkel	dunkel
„ m-Phenylendiamin	dunkelrot	grünlich	goldocker
„ o-Phenylendiamin	rosa-gelb	grün bis bläulich	dunkelviolett bis dunkel
„ α-Naphthylamin	dunkel	gelb	rot
„ β-Naphthylamin	glührot	dunkelblaugrün	ϕ
„ p-Amidodimethylanilin	ϕ	ϕ	ϕ
„ p-Amidoazobenzol	goldgelb	grau	schwach-lila

Auf diese Weise kann z. B. Anilin als Hydrochlorid bis zu einer Verdünnung von 1 : 10000 mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Es wurde festgestellt, daß die PPy-F im unfiltrierten UV-Licht ausbleichen, weshalb die Vergleichsprobestreifen vorsichtshalber nicht unnötig starkem Sonnenlicht auszusetzen sind.

Die Reaktionen des PPy mit Aminen können auch dem Nachweis des Pyridins dienen. Vorteilhaft erwies sich dafür die β-Reaktion. Der Streifen, der in Fig. 1, rechts von den Zeitangaben, wiedergegeben ist, wurde durch Tränken des Papiers mit Pyridin–Alkohol-Gemisch 1:50, abgestuftes Bestrahlen und Einlegen in eine heiße saure β-Naphthylaminhydrochloridlösung hergestellt. Vergleicht man ihn mit dem korrespondierenden Streifen 1:50, der die reine PPy-Färbung zeigt,

so erkennt man, daß er dort eine kräftige PPy-FA-Färbung aufweist, wo die entsprechenden Abschnitte des letzteren rein weiß erscheinen (30 Sekunden und 1 Minute lang bestrahlte Abschnitte). Dort hatte sich also so wenig PPy gebildet, daß es erst nach dem Eintreten der β-Reaktion infolge der Rotfärbung sichtbar wurde. Es lage nahe, zu vermuten, daß auf diese Weise auch geringe Pyridinmengen, durch längere UV-Bestrahlung möglichst vollständig in PPy übergeführt, sich mittels der β-Reaktion verraten würden. In die betreffende pyridinhaltige Flüssigkeit (am besten eine methyl-, äthyl- oder amyl-alkoholische; eine wäßrige wird zweckmäßig mit Alkohol versetzt) wird ein Filterpapierstreifen 2 Minuten lang eingelegt und dann, wie schon unter 6. angegeben ist, weiter verfahren. Die nach dem Begießen mit β-Naphthylaminhydrochlorid sofort auftretende Rotfärbung kann noch luminescenzanalytisch untersucht werden. Das Pyridin kann nach dieser Methode noch in einer Verdünnung von 1:26·840 mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Mit Hilfe der β-Reaktion wurde der Beweis erbracht, daß die die Gelbfärbung der Pyridinlösungen (vgl. die unter 1—5 angeführten Versuche) verursachende Substanz identisch ist mit jener, welche die Filterpapiere gelbbraun färbt. In manchen Fällen war es nicht möglich, durch bloßes Tränken eines Filtrierpapieres, Trocknen und Behandeln mit β-Naphthylaminhydrochlorid das PPy nachzuweisen. Es mußte vorerst das PPy vom unveränderten Pyridin getrennt werden.

8. Trennung des PPy vom Pyridin

Das Verfahren von Lang (a. a. O.), das Pyridin aus seiner alkoholischen Lösung mittels $ZnCl_2$ auszufällen, konnte hier mit Erfolg angewendet werden.

Ein etwa 8 Stunden lang UV-bestrahltes Pyridin–Äthylalkohol-Gemisch 1:1, das, bei Tageslicht betrachtet, stark gelb gefärbt war, wurde nach und nach unter beständigem Umschütteln und Kühlen mit fließendem Wasser, mit $ZnCl_2$ so lange versetzt, bis kein Pyridingeruch mehr wahrzunehmen war. Nachdem noch einige Kubikzentimeter Alkohol zugefügt worden waren, wurde abgenutscht. Das erhaltene klare, gelbe

schwach grünstichige Filtrat gab die β-Reaktion. Allerdings wurde sie nicht allzu leicht erhalten; erst als der Überschuß an $ZnCl_2$ durch 3 Tage langes Stehen infolge Auskrystallisation vollkommen entfernt war (bei Konzentration fiel nichts mehr aus), gelang sie rascher. Der Alkohol wurde vorsichtig abgetrieben. Das PPy wurde als eine in der Kälte sirupartige, in der Durchsicht rubinrot erscheinende Substanz erhalten, die auf Filtrierpapier gebracht, sofort und äußerst kräftig die β-Reaktion gab.

Wurde das PPy auf offener Flamme weiter erhitzt, trat Pyridingeruch auf; es findet offenbar eine Zersetzung statt (vgl. unter 9.).

Nach der geschilderten Methode kann das PPy auch aus methyl- und amylalkoholischer Lösung erhalten werden.

Wie schon unter 7. erwähnt wurde, konnte die PPy-Bildung in einigen Fällen, bei denen sie durch verschiedene Salze beschleunigt worden war, durch Tränken eines Filtrierpapiers und Einlegen in die β-Naphthylaminhydrochloridlösung vorerst nicht nachgewiesen werden. Es wurde deshalb dann folgendermaßen verfahren:

Das Salz enthaltende, durch UV-Bestrahlung gelb gewordene Pyridin wurde mit dem gleichen Volumen Äthylalkohol gemischt und filtriert. Das klare, gelbe Filtrat wurde wie oben vom Pyridin befreit, die alkoholische PPy-Lösung konzentriert und diese erst zur Papierimprägnierung verwendet. Anstandslos wurde dann die β-Reaktion erhalten. Schieden sich während der Konzentration $ZnCl_2$-Krystalle aus, so wurde von ihnen abfiltriert.

9. Einiges über das Verhalten des PPy und die Isolierung zweier PPy-Farbstoffe

Näher auf das PPy und seine Reaktionsprodukte einzugehen, überschreitet den Rahmen der vorliegenden Arbeit. Nur um jenes etwas ausführlicher zu charakterisieren und ein halbwegs vollständiges Bild (das später weiter ausgearbeitet wird) von seinem bemerkenswerten Verhalten zu geben, sei folgendes dargelegt:

I. Wird das nach dem unter 8. geschilderten Verfahren erhaltene PPy stärker erhitzt, so verschwindet plötzlich die

rubinrote Farbe, es tritt intensiver Pyridingeruch auf und man erhält beim Erkalten eine hellbraune, durchsichtige, äußerst zähflüssige Masse (Substanz Ib).

Versetzt man Ib in der Kälte mit Wasser, so verwandelt sie sich in eine weiße, die flockig ausfällt (Substanz Ib 1). Wird diese nach dem Filtrieren, Waschen mit Wasser und leichtem Trocknen mit Alkohol aufgenommen, darin geschüttelt und in Form dieser Suspension auf einen Objektträger gebracht, so zeigt Ib1, wie die mikroskopische Betrachtung lehrte, Krystalle (besonders schöne, wenn der Alkohol langsam abdunstete), wie aus Fig. 2 ersichtlich ist.

Fig. 2. Ib1

Von dem fast gänzlich vom Alkohol befreiten PPy wurde eine geringe Menge auf einen sauberen Objektträger gebracht und 4 Tage sich selbst überlassen. Die mikroskopische Betrachtung des Präparates lieferte bei starker Vergrößerung ein überraschendes Resultat: Es zeigten sich zahlreiche braun gefärbte linsenförmige Gebilde verschiedener Größe, zu losen Gruppen und auch zu Zwillingen vereinigt. Einige dieser Sphärite waren schmal (offenbar weil sie senkrecht auf der Beobachtungsebene standen) und oft kipfelförmig gebogen. Die in Fig. 3 wiedergegebene Mikrophotographie gibt von den Sphärokrystallen des PPy ein anschauliches Bild.

Das PPy ist nicht nur gegenüber Erhitzen, sondern auch gegen Wasser empfindlich, woraus gefolgert werden darf, daß PPy-Papiere vor dem Einfluß der Feuchtigkeit zu schützen sind. Fügt man einer alkoholischen PPy-Lösung in der Kälte Wasser zu, so ist — besonders beim Schütteln — Pyridingeruch wahrzunehmen. Dieser tritt auch auf, wenn ein PPy-Papier mit einer siedendheißen sauren Aminlösung übergossen wird. Im ersten Falle fällt ein weißer, gallertartiger Nieder-

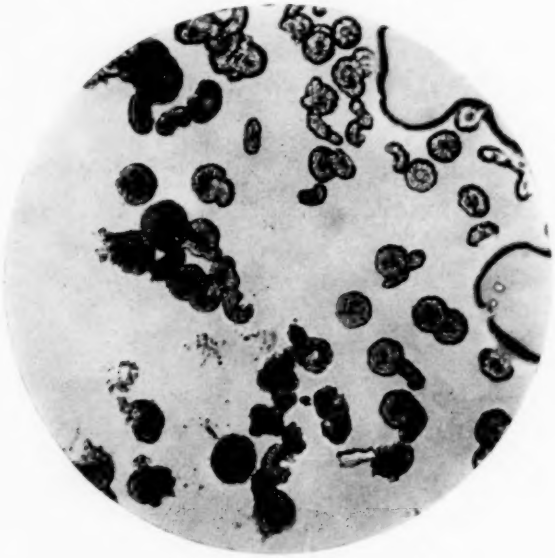


Fig. 3. PPy

schlag (Substanz IIb1) aus, während die Lösung grünlichgelb gefärbt erscheint.

II. Schüttelt man in die klare, alkoholische PPy-Lösung, die kein $ZnCl_2$ mehr enthält, eine heiße β-Naphthylaminhydrochloridlösung, so tritt sofort eine Rot-, bei größerer Verdünnung eine Orangefärbung ein. Läßt man nun so weit abkühlen, daß sich der Aminüberschuß gerade noch nicht abscheidet und fügt — im Scheidetrichter — Tetrachlorkohlenstoff hinzu, schüttelt durch und läßt einen halben Tag im Dunkeln stehen, so geht der PPy-FA ins CCl_4 über. Das Amin selbst löst sich nicht oder nur spurenweise im Tetra. Läßt man einige Tropfen auf einem sauberen Objektträger möglichst langsam eindunsten, so scheidet sich der PPy-FA, wie die mikroskopische Betrachtung lehrte, in prachtvollen rotbraunen, nadel-

förmigen Krystallen ab, die sich zu gabel-, ast- und sternähnlichen Gruppen vereinigen (vgl. Fig. 4).

Werden die PPy - FA - Krystalle erhitzt, so schmelzen

Fig. 4. PPy-FA

sie unter Braunschwarzwerden, wobei eine weiße Substanz (PPy - FA 1) absublimiert. PPy-FA 1 zeigt unter dem Mikroskop prachtvolle wetzstein- oder gerstenkornähnliche Gebilde (vgl. Fig. 5).

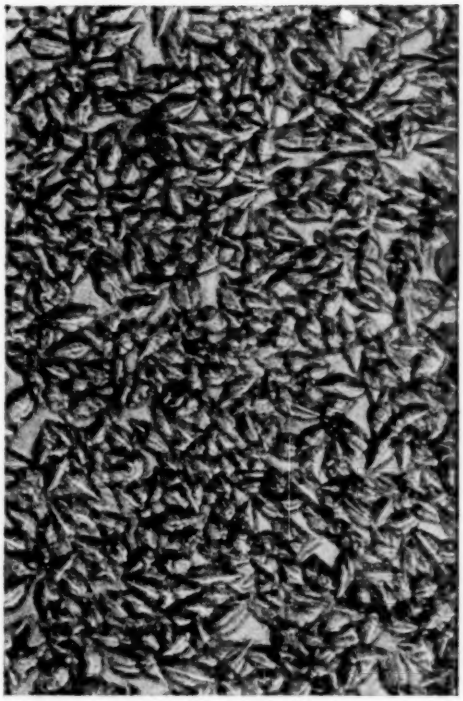


Fig. 5. PPy-FA 1

PPy-FA 1 ist nicht mit β-Naphthylaminhydrochlorid identisch, da durch dessen Sublimation andere Krystallformen erhalten wurden und weil es, in warmer HCl gelöst, einem PPy-Papier sofort eine graugrünliche Farbe erteilt, die beim Trocknen violettstichig wird. Auf Grund der früher wiedergegebenen Erfahrungen kann daher die

Vermutung ausgesprochen werden, daß PPy-FA 1 wenigstens über eine, vielleicht an einen aromatischen Kern gebundene Aminogruppe verfüge.

Eine salzsaure, heiße p-Nitranilinlösung liefert beim Vereinigen mit einer klaren alkoholischen PPy-Lösung anscheinend keine Färbung. Beim Abkühlen jedoch erscheint rasch eine Orangefärbung, die durch neuerliches Erhitzen wieder zum Verschwinden gebracht wird.

Der entstandene Farbstoff PPy-FB kann mit absolutem Äther ausgeschüttelt werden. Man erhält eine in der Durchsicht rotorange gefärbte Lösung, die schön grün fluoresziert. Durch Konzentrieren geht die Fluorescenz verloren. In der ätherischen Lösung ist überschüssiges p-Nitranilin enthalten, weshalb vorläufig auf das Auskrystallisieren des PPy-FB oder seine sonstige Reindarstellung verzichtet wurde.

Zusammenfassung

1. Es wurde erstmalig — im Gegensatz zu D. Berthelot und H. Gaudechon — bewiesen, daß reines Pyridin unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen kleiner als 300 $\mu\mu$ verändert wird. Diese Veränderung ist schon äußerlich durch eine Gelbfärbung (beobachtet im unfiltrierten UV-Licht) bzw. Gelbbraunfärbung (im Tageslicht beobachtet) erkenntlich.

2. Diese Veränderung des Pyridins hat eine starke Erhöhung seines spezifischen Gewichtes zur Folge.

3. Die Veränderung des Pyridins durch UV-Strahlen wird in Gegenwart verschiedener Salze sowie anorganischer und organischer Säuren beträchtlich beschleunigt. Gewisse Salze verhindern die Pyridinverfärbung, ebenso Laugen.

4. Pyridin, gemischt mit Alkoholen oder Aceton, zeigt ebenfalls frühe Gelbfärbung, was offenbar auf die beschleunigende Wirkung der aus Alkoholen und Aceton durch UV-Strahlen entstehenden Säuren zurückzuführen ist.

5. Mit Pyridin–Alkohol vorbehandeltes Filtrierpapier wird durch UV-Bestrahlung gelbbraun, die Tiefe dieser Farbe ist bis zu einem gewissen Grade abhängig von der Expositionszeit.

6. Das durch UV-Bestrahlung aus Pyridin entstehende Produkt wurde vorläufig „Photopyridin“ genannt; es reagiert mit den bisher untersuchten primären aromatischen

Aminen unter Bildung gefärbter Verbindungen, die für jene charakteristisch sind.

7. Es wurde eine neue Methode zum qualitativen Nachweis der bisher untersuchten Amine ausgearbeitet, dadurch gekennzeichnet, daß Filtrierpapier, mit Pyridin–Äthylalkohol-Gemischen 1 : 50 präpariert, der UV-Bestrahlung zugeführt wird. Dieses PPy-Papier reagiert mit den Aminen in saurer und siedendheißer Lösung unter Bildung für sie charakteristisch gefärbter Produkte, die zur weiteren Unterscheidung an sich, mit Lauge und mit Säure betupft, im filtrierten UV-Licht betrachtet werden.

8. Es wurde eine neue Methode zum qualitativen Nachweis des Pyridins ausgearbeitet, dadurch gekennzeichnet, daß mit der pyridinhaltigen, vorteilhaft alkoholischen Flüssigkeit Filtrierpapier getränkt wird. Das bei Zimmertemperatur getrocknete Papier wird 40–45 Minuten lang UV-bestrahlt, hierauf mit einer siedendheißen sauren Lösung von β-Naphthylamin übergossen. Die in den bestrahlten Arealen auftretende Rotfärbung (β-Reaktion) zeigt Pyridin an. Verdünnungsgrenze: 1 : 26·840.

9. Das Photopyridin konnte isoliert werden; es krystallisiert in Sphäriten, ist gegen Wasser sehr empfindlich und geht durch Überhitzen in eine sirupartige Substanz über, wobei Pyridin abgespalten wird. Mit Wasser liefert sie in der Kälte eine krystallisierende weiße Masse.

10. Es gelang die durch Reaktion des Photopyridins mit β-Naphthylaminhydrochlorid und salzsaurem p-Nitranilin entstehenden Farbstoffe zu isolieren. Der erstere (PPy-FA) krystallisiert in zu Sternen oder Ästen und Gabeln gruppierten braunroten Nadeln aus Tetrachlorkohlenstoff. PPy-FA liefert beim Erhitzen ein weißes Sublimat, das wetzsteinförmige Krystallformen aufweist und mit PPy-Papier aminartig reagiert.

Herrn o. ö. Prof. Dr. O. Richter für sein großes, stetiges Interesse an dieser Arbeit und das fördernde Wohlwollen, das er ihr immer entgegenbrachte, herzlichst zu danken, empfinden wir als liebe und angenehme Pflicht.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Farbe und Formel der Diazoniumsalze

(Heteropolare, XVIII)

Von **W. Dilthey, C. Blankenburg, W. Brandt** und **W. Huthwelker**

(Eingegangen 12. August 1932)

Vor mehr als 10 Jahren wurde der etwas in Vergessenheit geratene Vorschlag Alfred Werners wiederholt, allen farbigen Salzen und Farbsalzen die Ionenformel beizulegen. Später wurde dann erkannt, daß die lebhaft bathochrome Wirkung mancher Salzbildung mit dem durch die Ionisierung auftretenden koordinativ ungesättigten Zustand an heteropolaren C-, N usw. -Atomen verbunden ist. Die Koordinationslücke (K.L.) war somit als Ersatz für die chinoide Schreibweise gedacht.

Diese Ausführungen beruhen natürlich auf der Wernerschen Annahme, daß dem Kohlenstoff die Koordinationszahl „vier" zukommt und daß ein echtes, farbloses Carboniumsalz, dessen Name von dem farblosen, ortig abgesättigten Ammonium abgeleitet ist, vier Liganden an dem zentralen C-Atom besitzt. (Hat es diese in erster Zone nicht, dann ist das C-Atom koordinativ ungesättigt — Carbeniumsalz.)

$[R_3CA]^+ X^-$	$[R_3C\bullet]^+ X^-$
Farbloses Carboniumsalz	Farbiges Carbeniumsalz

Zwei in neuerer Zeit aufgetauchte Versuche, abweichend von A. Werner als Koordinationszahl des Kohlenstoffs „drei" oder „fünf" hinzustellen, zeigen durch die Verschiedenheit ihrer durch ganz logische Schlüsse gewonnenen Resultate, daß die K.Z. eines Elements (z. B. C) nicht aus seiner oder anderer Elemente (z. B. N) Valenzzahl abgeleitet werden kann, und zwar deshalb nicht, weil K.Z. und V.Z. nichts miteinander zu tun haben.

Valenzchemischen Erwägungen entspringt auch der Einwand, die Salze des Triphenylmethylamins $(C_6H_5)_3CNH_3]^+ X$ und ähnlicher Stoffe seien keine Carbonium-, sondern Ammoniumsalze. Dieser Einwand wendet sich gegen eine Bezeichnungsweise, für welche Alfred Werner[1]) vor 30 Jahren die Begründung gegeben hat. Nach Werner findet bei der Ammoniumsalzbildung aus Ammoniak und Säure keine Valenzerhöhung des N statt, der auch nicht zum Träger der positiven Ladung im Ammonium wird, auch nicht zwangsläufig das Elektron abgibt, das gerade so gut vom Wasserstoff stammen kann. Daher dürfte es sich empfehlen, diese Ladung nicht an einem bestimmten Atom zu lokalisieren. Alsdann kann aber der Ausdruck „Ammonium" weder valenzchemische noch elektrochemische, sondern nur noch koordinationschemische Verhältnisse treffen. Diese erlauben aber keinen Unterschied zwischen Carbonium und Ammonium zu machen. In einem Methylammoniumsalz $[R_3CNR_3]^+ X^-$ kann nicht lediglich das N-Atom als Raumzentrum in Frage kommen, das Methan-C-Atom muß als gleichberechtigt betrachtet werden. Man muß annehmen, daß beide als Zentren auftreten können, daß also zwar die R_3C-Gruppe den vierten Ort am Stickstoff, die R_3N-Gruppe aber ebensogut den vierten Ort am Kohlenstoff einnimmt. Es handelt sich hier um echte Oniumsalze, nicht allein, weil die Raumerfüllung am Stickstoff, sondern auch, weil die am Kohlenstoff vollständig ist. Ihre Farblosigkeit ist auf beide Umstände zurückzuführen, denn sowohl aromatische Ammoniumsalze $[Ar_3N\bullet]^+ X$, als auch Carbeniumsalze $[Ar_3C\bullet]^+ X$ sind farbig. Da somit ein Gegensatz Carbonium–Ammonium in solchen Salzen nicht besteht, ist die Anwendung des Wortes „Ammonium" unmißverständlich.

Diazoniumsalze

Mit den entwickelten Anschauungen harmonieren schlecht Verhalten und Eigenschaften der Diazoniumsalze, wenn man sie als Ammoniumsalze mit fünfwertigem Stickstoff schreibt

[1]) A. Werner, Ann. Chem. **322**, 285 (1902). Einen Gegensatz Carbonium–Ammonium gibt es nach Werner nicht, wie der Ausdruck „Carbammonium" zeigt.

und die Ionenformel anbringt, damit die Salznatur zum Ausdruck kommt:

$$[C_6H_5NH_3]^+ X \qquad [C_6H_5{-}N{=}]^+ X$$

Während das Aniliniumion mit koordinativ abgesättigtem N-Atom erscheint, haben wir es im Diazoniumsalz mit koordinativ doppelt ungesättigtem N-Atom zu tun. (Man beachte den Unterschied valenzchemischer und koordinationschemischer Betrachtung. So einfach es ist, valenzchemisch drei H-Atome durch ein dreiwertiges N-Atom zu ersetzen, so schwierig ist es, drei Koordinationsstellen durch ein einziges N-Atom einnehmen zu lassen.) Nach der neuen Farbtheorie, nach welcher koordinativ ungesättigte ionoide Atome (z. B. C, N, S, O) als kräftige Chromophore zu betrachten sind, müßten Diazoniumsalze nach der oben benutzten Schreibweise mit heteropolarem N-Atom kräftige Farbtöne — etwa wie Azeniumsalze — aufweisen, was aber bekanntlich nicht der Fall ist. Farbtheoretisch können daher Diazoniumsalze gar kein ionoides N-Atom haben, sondern müssen Carboniumsalze sein. Als solche hat sie schon A. Werner aufgefaßt und ihnen folgende Formel

$$C_6H_5 \ldots N) J$$

beigelegt[1]), wobei das Jodion hauptvalenzchemisch, ein N-Atom durch Nebenvalenz mit dem C-Atom des Benzolkerns verknüpft bleibt, welches im Jodbenzol das Jod unpolar bindet. Werner bringt nur eins der N-Atome in die Koordinationssphäre des Benzol-C-Atoms, hält dieses aber ausdrücklich für ortig gesättigt, was er mit der Konstitution des Benzols begründet. Noch plausibler erscheint jedoch die Annahme, daß die Herausdrängung des J in die ionoide Zone durch beide N-Atome erfolgt, indem jedes derselben eine der beiden freien Koordinationsstellen besetzt, wobei die Bindung der N-Atome nebenvalenzchemisch sein kann. Allerdings wird hierdurch[2]) ein

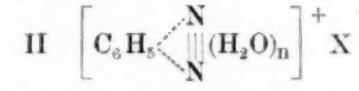
$X^{2})$ I Diazoniumsalz

[1]) Ann. Chem. **322**, 294 (1902).

[2]) Die N-Atome stehen senkrecht auf der Ebene des Papiers.

C-Atom des Benzolkerns aus dem aromatischen, d. h. graphitischen in den tetraedrischen Zustand übergeführt. Dies würde jedoch ganz besonders gut die Unbeständigkeit der Diazoniumsalze versinnbildlichen. Jedenfalls würde man es nach dieser Formel noch mehr als nach der Wernerschen mit ortig abgesättigtem zentralem Kohlenstoffatom zu tun haben und nunmehr wäre die Farblosigkeit der Diazoniumsalze nicht nur nicht im Widerspruch mit der Theorie, sondern entspräche ganz und gar ihrer Forderung. Ein geringer bathochromer Effekt müßte auf Grund der beiden ortig ungesättigten, aber unpolaren N-Atome beim Übergang eines Aniliniumsalzes in ein Diazoniumsalz allerdings erwartet werden. Daß dies der Fall ist, wird im folgenden gezeigt.

Bevor aber die Farbe der Diazoniumsalze diskutiert werden kann, muß die Frage nach ihrer Zusammensetzung in festem Zustand klar sein. In farblosen, wäßrigen Lösungen nämlich könnte es sein, daß Wassermolekel die ortige Lücke am N ausfüllten und auch in festem Zustand wäre ein Gehalt an Wasser genügend Grund für Farblosigkeit (Formel II). Nun



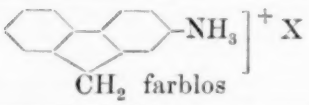
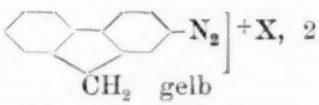
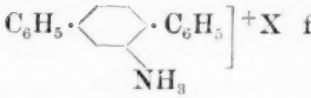
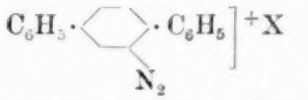
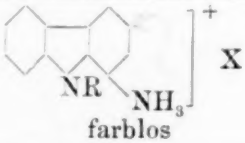
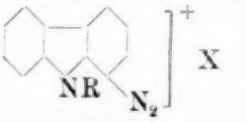
II

sind aber die meisten Diazoverbindungen einfacher aromatischer Amine, auch wenn sie leicht in festem Zustand erhalten werden können, ihrer Unbeständigkeit wegen schwer zu analysieren. Man hat sich meist mit N-Bestimmungen begnügt, die aber zur Ermittlung etwa vorhandener Wassermolekel ungenügend sind, hier sind C- und H-Bestimmungen ebenso wie eventuelle Wasserbestimmungen durch Trocknen unerläßlich.

Von den gut durchanalysierten Diazoniumsalzen muß das goldgelbe Diazoniumsalz des 1-Amino-anthrachinons von Alfred Schaarschmidt[1]), sowie das kirschrotbraune p-Brombenzolazo-α-naphthalin-diazoniumchlorid von J. Tröger und R. Schäfer[2]) vorläufig aus der Betrachtung ausscheiden, da Antrachinon selbst schon farbig ist, wenn auch nicht goldgelb, und das andere Salz der Azogruppe wegen schon farbig sein

[1]) Ber. **49**, 2678 (1916).
[2]) Dies. Journ. [2] **113**, 278 (1926).

muß.[1]) Um so wichtiger ist jedoch das von Ikuta[2]) aufgefundene saure Sulfat des diazotierten p-Aminodiphenylamins (Nr. 1 der folgenden Tabelle), das gelb ist, während salzsaures Aminodiphenylamin farblos ist. Hier ist also die Einführung einer Diazogruppe von bathochromer Wirkung. Dasselbe gilt von dem R. Pummererschen[3]) Salz (Nr. 3), da Aminoterphenyl farblos ist. Von besonderem Interesse sind aber zweifellos die Salze von G. T. Morgan und H. N. Read[4]) (Nr. 4), da hier die Entstehung einer Diazoniumgruppe zu einem orangefarbigen Salz führt und der Eintritt von Wasser hypsochrom wirkt.

	Farbe des Ammoniumsalzes	Farbe des Diazoniumsalzes
1.	$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_3]^+ X$ farblos	$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2]^+ X$ gelb
2.	 farblos	 gelb
3.	 farblos	 gelb
4.	 farblos	 orange $+2H_2O$ gelb
5.	$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_3]^+Cl$ farblos	$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N_2]^+Cl$ schwach gelb
6.	$C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_3]^+Cl$ farblos	$C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N_2]^+Cl$ schwach gelb + $1H_2O$ fast farblos (Lösung)
7.	$C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_3]^+Cl$	$C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N_2]^+Cl$ gelb; Lösung intensiv gelb

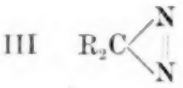
[1]) Nicht in Betracht kommen natürlich auch die gelben Benzolazocyanide, da sie keine Salze sind, sondern als nicht ionoide Azokörper gelb sind.

[2]) Ann. Chem. **243**, 282 (1888). [3]) Ber. **55**, 3104 (1922).

[4]) Journ. chem. Soc. **121**, 2709 (1922).

Aus der Tabelle[1]), die außer den genannten Salzen auch die von uns neu hergestellten und durchanalysierten Diazoniumsalze enthält, geht klar hervor, daß der Ersatz einer $-NH_3]Cl$-Gruppe durch $-N_2]Cl$ mit einem zwar geringen, aber doch gut sichtbaren bathochromen Effekt verbunden ist. Bei valenzchemischer Betrachtung, die in beiden Salzen fünfwertigen Stickstoff annimmt, ist ein solcher optischer Effekt nicht voraussehbar.[2]) Koordinationschemisch ist es anders. Denn, wenn es richtig ist, daß die bei der Ammonium–Salzbildung erfolgende koordinative Absättigung des Stickstoffatoms den hypsochromen Effekt bei dieser Salzbildung herbeiführt, dann ist es nicht verwunderlich, wenn beim Übergang von $[RNH_3]^+Cl$ in $[RN_2]^+Cl$, bei welcher ein Rückgang der Raumerfüllung des bzw. der Stickstoffatome stattfinden muß, eine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen erfolgt. Der in Wirklichkeit auftretende bathochrome Effekt der Diazotierung ist jedoch so gering, daß er kaum entscheidend für die Annahme eines heteropolaren N-Atoms aufgefaßt werden kann. Die Formel I, nach der Diazoniumsalze als Carboniumsalze erscheinen, gewinnt daher an Wahrscheinlichkeit.

Man könnte versucht sein die Carbodiazoniumformel I der Diazoniumsalze in Parallele zu setzen mit der vielfach noch üblichen Tetraederformel III der aliphatischen Diazoverbindungen

III  IV $R_2C{=}N{=}N$

Allein es hat sich gezeigt, daß diese Formel — von den chemischen Reaktionen sei hier abgesehen — aus zwei wichtigen Gründen den Anforderungen nicht genügt. Einmal, weil beim Übergang eines optisch aktiven aliphatischen Amins in den Diazokörper optische Aktivität erhalten bleibt und dann der Farbe wegen. Aliphatische Diazoverbindungen sind gelb bis rot. Formel IV würde der Farbigkeit vielleicht etwas besser

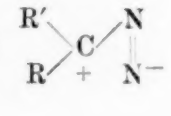
---

[1]) Mit aufgenommen (Nr. 2) wurde das gelbe Fluorendiazoniumchlorid von Diels [Ber. **34**, 2180 (1901)], das als Dihydrat gefaßt und analysiert werden konnte.

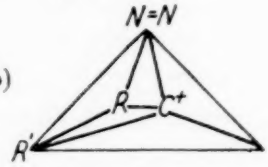
[2]) Die valenzchemischen Formulierungsvorschläge zur Kennzeichnung dieser Farbverhältnisse seien hier übergangen.

entsprechen, müßte aber für die erstgenannte Eigenart erst durch Hilfshypothesen brauchbar gemacht werden. Beide Formeln ließen sich vereinigen in Va) und b), wenn man an-

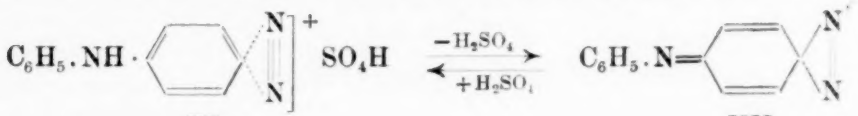
Va)



Vb)



nimmt, daß sich zwischen dem zentralen C-Atom und dem anderen N-Atom ein intramolekular ionoider Zustand erhält, in dem das zweite N-Atom nicht in die Koordinationslücke des Kohlenstoffs gelangt. Der hierdurch auftretende koordinativ ungesättigte Zustand von C und N bei (jedenfalls nur schwach ausgebildetem) intramolekular ionoidem Zustand würde mit der Farbe gut harmonieren. Aber auch die oben erwähnte Erhaltung optischer Aktivität wäre begreiflich, da das Nichteingehen einer direkten Bindung zwischen C und N die Bildung einer Symmetrieebene verhindert und das asymmetrische stumpfe Tetraeder mit den Ecken R, R', N und C erhalten bleibt (Vb). Wenn in den (aromatischen) Diazoniumsalzen diese koordinative Bindung zwischen Kohlenstoff und dem zweiten N-Atom eintritt (I), so geschieht dies, weil hier die Ausbildung eines intraioniden Dipols, die übrigens meist erschwert ist, unmöglich ist. Beide ineinander verwandelbare Typen — Diazoniumsalz und Diazokörper — derselben Grundsubstanz VI und VII



VI VII

erhielten kürzlich A. Kling und R. Schmutz[1]), wobei dahingestellt bleiben mag, ob dem Diazid eine Dipolformel beizulegen ist.

Beschreibung der Versuche

4-Amino-4'-phenylbenzophenon (Nr. 5 d. Tab.) [Br.]

Eine Eisessiglösung von 20 g 4-Nitro-4'-phenylbenzophenon wurde zu einer Reduktionsflüssigkeit gegeben, die durch Ein-

[1]) Compt. rend. **194**, 1585 (1932).

leiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 50 g Zinnchlorür in 140 ccm Eisessig bereitet war. Es trat alsbald unter Dunkelbraunrotfärbung heftige Reaktion ein. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde der Eisessig zum Teil verdampft und der Rückstand in Wasser gegossen. Der ausgeschiedene Körper wurde getrocknet und in staubfeinem Zustand 12 Stunden mit 37 prozent. Natronlauge geschüttelt. Nach Abtrennen und Wiedertrocknen wurde mit heißem Benzol ausgezogen, aus Alkohol umgelöst und das Amin in gelben, bei 203—204° schmelzenden Krystallen erhalten, deren Lösung in konz. Schwefelsäure grünlich gelb (Betupfen orange) ist. Ausbeute 11 g.

0,1338 g Subst.: 0,4083 g CO_2, 0,0688 g H_2O. — 0,1222 g Subst.: 5,55 ccm N (22,5°, 765 mm).

$C_{19}H_{15}ON$ (M = 273)	Ber. C 83,48	H 5,53	N 5,13
	Gef. „ 83,22	„ 5,75	„ 5,28

Oxim. Man kocht das Aminoketon so lange mit Hydroxylamin in alkalischem Alkohol, bis die anfangs gelbe Lösung farblos geworden ist und auf Zusatz von Wasser einen farblosen Körper fallen läßt. Das in Natronlauge so gut wie unlösliche Oxim wird aus Benzol in farblosen Krystallen erhalten, die bei 182—183° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure ganz schwach gelb lösen. Durch längeres Kochen mit starker Salzsäure wird das Aminoketon zurück erhalten.

0,1306 g Subst.: 0,3777 g CO_2, 0,0642 g H_2O. — 0,0502 g Subst.: 4,2 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{19}H_{16}ON_2$ (M = 288)	Ber. C 79,13	H 5,59	N 9,7
	Gef. „ 78,87	„ 5,5	„ 9,74

Acetylderivat. Dieses wurde aus dem Aminoketon in üblicher Weise bereitet und aus Alkohol in farblosen, bei 204° schmelzenden Krystallen erhalten, die sich mit der Halochromie des freien Aminoketons in konz. Schwefelsäure lösen.

0,1342 g Subst.: 0,393 g CO_2, 0,0674 g H_2O. — 0,1132 g Subst.: 4,2 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N$ (M = 315)	Ber. C 79,97	H 5,43	N 4,44
	Gef. „ 79,87	„ 5,62	„ 4,4

Hydrochlorid (Nr. 5). 2 g feinst gepulvertes Aminoketon werden mit etwas Salzsäure zu einem Brei angerührt und nach Zugabe von 100 ccm rauchender Salzsäure unter Turbinieren

$^1/_4$ Stunde gekocht. Das so gebildete Hydrochlorid wird aus Alkohol–Äther als farbloses Krystallpulver erhalten, das bei 218° zu roter Schmelze zusammenfließt und beim Erwärmen mit Wasser zum Amin verseift wird.

0,0832 g Subst.: 0,0378 g AgCl.

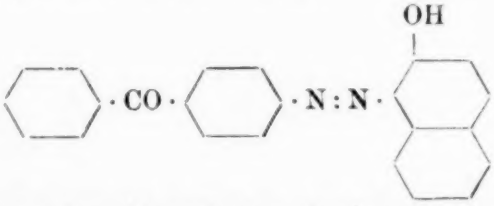
$C_{19}H_{16}ONCl$ Ber. Cl 11,45 Gef. Cl 11,24

Diazoniumsalz des 4-Amino-4′-phenylbenzophenons (Nr. 5) [Br.]

2 g salzsaures Aminoketon, das in 300 ccm konz. Salzsäure suspendiert war, wurde mit 700 ccm Wasser verdünnt und dann unter Rühren langsam diazotiert. Hierbei verwandelt sich das Krystallpulver in feine, seidenglänzende Nadeln. Um sie von unverändertem Hydrochlorid zu trennen, erwärmt man auf 30—40°, wobei das Diazosalz in Lösung geht. Nach eventuellem Filtrieren erhält man beim Abkühlen hellgelbe Nadeln des Diazoniumsalzes, die aus Alkohol–Äther nochmals gereinigt werden. Die Ausbeute an reinem Salz betrug 0,6 g. Das Salz ist ziemlich beständig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 120°, sofern man das Bad auf 115° vorerwärmt, während beim Erhitzen von Zimmertemperatur an langsames Sintern und Zersetzung ohne bestimmten Schmelzpunkt eintritt. Das Salz löst sich unter HCl-Entwicklung in konz. Schwefelsäure mit orangestichig roter, langsam verblassender Farbe. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser, das es beim Trocknen im Hochvakuum bei Zimmertemperatur unter Dunklerwerden verliert, an der Luft jedoch unter Aufhellung wieder aufnimmt.

0,0836 g Subst.: 0,2074 g CO_2, 0,034 g H_2O. — 0,167 g Subst.: 12,1 ccm N (16°, 757 mm). — 0,0868 g Subst. verloren im Hochvakuum 0,0042 g.

$C_{19}H_{13}ON_2Cl + H_2O$ Ber. C 67,34 H 4,46 N 8,27 H_2O 5,32
Gef. „ 67,66 „ 4,45 „ 8,52 „ 4,84

Azofarbstoff, 

Eine 35° warme Lösung des diazotierten Amins wurde in eine alkalische Lösung von β-Naphthol eingetragen, wobei der

Azofarbstoff in roten Flocken ausfiel. Aus Benzol wurde er in roten bei 210—212° schmelzenden Krystallen erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure violett lösen.

0,0754 g Subst.: 0,224 g CO_2, 0,034 g H_2O. — 0,0608 g Subst.: 3,2 ccm N (12°, 755 mm).

$C_{29}H_{20}O_2N_2$	Ber. C 81,28	H 4,7	N 6,54
	Gef. „ 81,02	„ 5,04	„ 6,42

4-Amino-4′-phenoxybenzophenon (Nr. 6 d. Tab.) [H.]

Das bereits beschriebene 4-Nitro-4′-phenoxybenzophenon wurde in derselben Weise reduziert, wie vorher bei dem entsprechenden Biphenylderivat angegeben. Das Amin krystallisiert aus Alkohol in gelben bei 125° schmelzenden Blättchen. Die Ausbeute betrug 64 % d. Th. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelber, bei Berührung orangestichiger, Farbe.

5,70 mg Subst.: 16,528 mg CO_2, 2,578 mg H_2O. — 0,1384 g Subst.: 5,75 ccm N (19°, 765 mm).

$C_{19}H_{15}O_2N$	Ber. C 78,9	H 5,2	N 4,8
	Gef. „ 79,2	„ 5,1	„ 4,9

Acetylderivat. In der üblichen Weise hergestellt, erhält man diese Verbindung in farblosen bei 151—152° schmelzenden Blättchen.

4,98 mg Subst.: 13,844 mg CO_2, 2,239 mg H_2O. — 0,1312 g Subst.: 4,6 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{21}H_{17}O_3N$	Ber. C 76,1	H 5,2	N 4,2
	Gef. „ 75,82	„ 5,0	„ 4,1

Das salzsaure Salz des Amins bildet farblose Nadeln, die gegen 190° unter Rotfärbung schmelzen.

Azofarbstoff. Das Hydrochlorid ist leicht diazotierbar und liefert mit β-Naphthol einen aus Benzol oder Ligroin in roten Nadeln vom Schmp. 188° krystallisierenden Azofarbstoff, der sich in konz. Schwefelsäure durchfallend rot in dünnen Schichten blau löst.

0,1446 g Subst.: 8,0 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{29}H_{20}O_3N_2$ Ber. N 6,3 Gef. N 6,4

4′-Phenoxy-benzophenon-4-diazoniumchlorid (Nr. 6) [H.]

4-Amino-4′-phenoxybenzophenon wird feinst pulverisiert und zur Überführung in das salzsaure Salz 15—20 Minuten

mit überschüssiger Salzsäure gekocht. Da das Hydrochlorid sehr schwer löslich ist, löst sich das Amin hierbei nicht auf, sondern wechselt nur die Farbe von gelb nach farblos. Nach dem Abkühlen wurde unter Turbinieren die berechnete Menge einer wäßrigen Natriumnitritlösung zufließen gelassen, wobei sich, wenn alles Amin als salzsaures Salz vorlag und die Lösung nicht zu konzentriert war, für kurze Zeit eine klare, grün-gelbe Lösung bildete, die nach raschem Filtrieren das Diazoniumsalz ausfallen ließ. Aus Alkohol–Äther umgelöst, erhält man schwach gelbe silber-glänzende Blättchen, die bei 114° u. Zers. schmelzen. Die Analyse ergab das Vorliegen eines Monohydrats. Die Verbrennung geschah nach gründlicher Mischung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom. Die Substanz verbrannte langsam und ruhig, die letzten Reste waren sogar recht schwer verbrennlich.

0,0848 g Subst.: 0,2004 g CO_2, 0,036 g H_2O. — 0,0808 g Subst.: 5,85 ccm N (21°, 741 mm). — 0,1544 g Subst.: 0,062 g AgCl.

Die Wasserbestimmung mußte, da die Substanz im Exsiccator nicht an Gewicht verlor, im Vakuum bei 3—5 mm über Chlorcalcium mit Phosphorpentoxyd vorgenommen werden und dauerte bis zur Gewichtskonstanz 2 Tage.

0,2016, 0,1022 g Subst. verloren 0,0102, 0,0048 g H_2O.

$C_{19}H_{13}O_2N_2Cl + H_2O$

Ber. C 64,3	H 4,3	N 7,9	Cl 10,0	H_2O 5,1	
Gef. „ 64,47	„ 4,76	„ 8,2	„ 9,9	„ 5,07,	4,7

Analyse des wasserfreien Salzes. 0,1218 g Subst.: 0,3006 g CO_2, 0,0458 g H_2O.

$C_{19}H_{13}O_2N_2Cl$ Ber. C 67,75 H 3,9 Gef. C 67,31 H 4,2

0,1914 g wasserfreies Salz nahmen an feuchter Luft 0,01 g H_2O wieder auf.

Ber. H_2O 5,1 Gef. H_2O 5,2

Das Diazoniumchlorid ist verhältnismäßig sehr beständig. Es läßt sich wochenlang im Vakuum unter Lichtabschluß aufbewahren, ohne dabei an Gewicht zu verlieren. Auch an der Luft ist es recht beständig und gegen Schlag ganz unempfindlich. In die Flamme gebracht, verbrennt es fast ohne zu verpuffen. Dem Licht ausgesetzt, zersetzt es sich und färbt sich dabei zuerst tiefer gelb und schließlich braun. Das Diazoniumchloridhydrat ist in frisch gefälltem Zustand nahezu farblos,

gibt aber in Wasser oder Alkohol eine grünlich gelbe Lösung. Das wasserfreie Salz ist gelber als das wasserhaltige. In konz. Schwefelsäure löst sich das Salz mit orange-gelber Farbe.

4-Amino-4′-phenthiol-benzophenon (Nr. 7 d. Tab.) [Bl.]

Die Reduktion des entsprechenden Nitrokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure in Eisessiglösung erfolgte in derselben Weise, wie voranstehend bei dem entsprechenden Biphenylderivat beschrieben. Aus Toluol umkrystallisiert, wurde das Amin in schönen, gelben Blättchen vom Schmp. 155° erhalten, die etwas intensiver gelb sind als der zugehörige Nitrokörper. Die Ausbeute beträgt 85—90% d. Th. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot mit orangefarbigem Ablauf.

0,1888 g Subst.: 0,5153 g CO_2, 0,0842 g H_2O.

$C_{19}H_{15}ONS$ Ber. C 74,71 H 4,95 Gef. C 74,46 H 4,99

Oxim (entspr. Nr. 7). In der üblichen Weise dargestellt, erhält man aus Methylalkohol und Wasser farblose, bei 164° schmelzende Krystalle.

0,1202 g Subst.: 9,4 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{19}H_{16}ON_2S$ Ber. N 8,75 Gef. N 8,88

Das Aminooxim läßt sich in ein bei 105° schmelzendes Diazoniumsalz überführen[1]), welches mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen gekuppelt werden kann. Der mit β-Naphthol entstehende Azofarbstoff bildet aus Benzol schöne violettrote, bei 195—197° schmelzende Krystalle, die sich in konz. Schwefelsäure violettstichig rot lösen.

0,1202 g Subst.: 9,5 ccm N (24°, 744 mm).

$C_{29}H_{21}O_2N_3S$ Ber. N 8,84 Gef. N 8,89

Acetylderivat des Aminoketons (entspr. Nr. 7)

In der üblichen Weise dargestellt, aus Alkohol farblose Krystalle vom Schmp. 175°.

0,1976 g Subst.: 0,5237 g CO_2, 0,0903 g H_2O. — 0,1956 g Subst.: 6,95 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{21}H_{17}O_2NS$	Ber. C 72,57	H 4,94	N 4,03
	Gef. „ 72,3	„ 5,11	„ 4,11

[1]) 0,091 g Subst.: 9,1 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{19}H_{14}OSN_3Cl$ Ber. N 11,43 Gef. N 11,71

Hydrochlorid (Nr. 7). Dieses Salz wurde aus 4-Amino-4′-phenthiol-benzophenon in alkoholischer Lösung durch Einleiten von HCl dargestellt und in farblosen, bei 167—170° unter Rotfärbung schmelzenden Krystallen erhalten.

0,1032 g Subst. verbrauchten in alkoholischer Lösung 3,15 ccm n/10-NaOH.

$C_{19}H_{15}ONS$, HCl Ber. Cl 10,4 Gef. Cl 10,8

4-Phenthiol-benzophenon-4′-diazoniumchlorid (Nr. 7) [Bl.]

Vorbedingung für die Diazotierung ist die Überführung des Amins in sein schwerlösliches Salz, welche analog den vorher beschriebenen geschieht. Da das Diazoniumchlorid erheblich leichter löslich ist als das salzsaure Amin, muß bei gelungener Diazotierung eine klare, gelbe Lösung entstehen, die nach raschem Filtrieren und Kühlen dann das Diazoniumsalz in Form von gelben Blättchen vom Schmp. 108—109° fallen läßt. Das Salz kann aus Alkohol–Äther umkrystallisiert werden. Es ist von den drei beschriebenen Diazoniumsalzen wohl das beständigste. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist tief braunrot.

0,1118 g Subst.: 0,2636 g CO_2, 0,0374 g H_2O. — 0,1136 g Subst.: 7,9 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{19}H_{13}OSN_2Cl$	Ber. C 64,66	H 3,72	N 7,94
	Gef. „ 64,32	„ 3,8	„ 8,12